

SÉRIE A, N° 1331

N° D'ORDRE :

2200

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GUY EMSCHWILLER

Ingénieur E. P. C. I.

Chef des Travaux pratiques de Chimie générale
au Conservatoire National des Arts et Métiers.

1^{re} THÈSE. — L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE SUR QUELQUES
IODURES D'ALCOYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

28 MAR 1932

Soutenues le **28 MAR 1932** devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs.*
PAUL JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932

SÉRIE A, N^o 1331

N^o D'ORDRE :

2200

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GUY EMSCHWILLER

Ingénieur E. P. C. I.

Chef des Travaux pratiques de Chimie générale
au Conservatoire National des Arts et Métiers.

1^{re} THÈSE. — L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE SUR QUELQUES
IODURES D'ALCOYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le avril 1932 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN..... }
PAUL JOB..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER. E. HEROUARD.
H. LEBESGUE. EMILE PICARD.
A. FERNBACH. RÉMY PERRIER.
A. LEDUC.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
G. JULIA	Calcul différentiel et calcul intégral.
N.	Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY.....	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PEREZ.....	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
LÉON BERTRAND..	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCO.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.
E. ESCLANGON.....	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM..	Botanique.
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).

Professeurs



E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.)	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
A. GUILLET.....	Physique.	BEGHIN.....	Méc. théor. des fluides.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	FOCH.....	Méc. expér. des fluides.
A. MICHEL-LEVY..	Pétrographie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
A. DEREIMS.....	Géologie.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	De BROGLIE.....	Théories physiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
ROBERT-LEVY....	Zoologie.	PRENANT.....	Zoologie.
A. DEBIERNE....	Radioactivité.	P. JOB.....	Chimie générale.
E. DARMOIS.....	Physique.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
G. BRUHAT.....	Physique.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.).	BOURGUET.....	Chimie (P. C. N.).
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
M. FRÉCHET.....	Calcul des probabilités et phys. math.	GARNIER.....	Mécanique rationnelle.

Secrétaire..... A. PACAUD

AUX CHÈRES MÉMOIRES DE
MON PÈRE ET DE MA MÈRE

A LA MÉMOIRE D'ANDRÉ JOB

Hommage filial.

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie générale du Conservatoire National des Arts et Métiers, mais celui avec lequel je l'avais commencé n'est plus là. C'est à André JOB que je dois ma formation de chercheur et mon goût pour l'étude profonde du mécanisme des phénomènes chimiques.

Quand j'ai dû reprendre, seul, la recherche inachevée, j'ai trouvé en M. René DUBRISAY la plus grande bienveillance et l'appui de précieux conseils. Je le prie d'agréer ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je remercie vivement d'autre part MM. Georges URBAIN et Jean PERRIN, Membres de l'Institut, qui m'ont ouvert généreusement les portes de leurs laboratoires de la Faculté des Sciences.

Paris, 1931.

L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE SUR QUELQUES IODURES D'ALCOYLE

Par GUY EMSCHWILLER

Ingénieur E. P. C. I.

Chef des Travaux pratiques de Chimie Générale
au Conservatoire National des Arts et Métiers.

INTRODUCTION

La photochimie est un des chapitres de la Science qui font le pont entre la Chimie et la Physique. Sa position est, dans une certaine mesure, comparable à celle de l'électrochimie. Ce rapprochement a été fait maintes fois et l'on a déjà analysé les causes de la place modeste occupée par la photochimie en regard du développement considérable de l'électrochimie. Une différence essentielle est que l'électrochimie a conquis l'industrie et a dû nécessairement s'étendre sous l'emprise du besoin. La photochimie a manqué d'un tel stimulant ; pourtant quel aiguillon harcelant devrait être la pensée constante que toute notre vie est à la merci d'une réaction photochimique, l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes vertes. Aussi bien l'infériorité de la photochimie est-elle due encore, croyons-nous, à cette autre raison qu'elle constitue un domaine où chimistes et physiciens n'ont que lentement pu trouver un terrain d'entente. Ainsi, il y a vingt ans, on reprochait aux

photochimistes de ne chercher dans les réactions photochimiques que des moyens de synthèse. Depuis, sous l'impulsion des considérations théoriques des physiciens, le revirement a été tel que les chimistes auraient pu, en retour, tenir grief aux photochimistes de négliger quelquefois trop la complexité des contingences chimiques. De la sorte, une fois de plus, chimistes et physiciens se trouvent impérieusement conduits à unir leurs possibilités et leurs moyens d'action.

Le problème photochimique fondamental des rapports entre la matière et la lumière se présente en fait sous un double aspect. Les physiciens essaient d'interpréter la propriété générale de la matière d'absorber les radiations et de relier les spectres d'absorption à la structure, c'est-à-dire aux propriétés chimiques des corps, puisque seule leur connaissance a permis de proposer des formules structurales. Les chimistes cherchent à établir comment la lumière est utilisée à des réactions chimiques ; mais, comme les modalités de l'utilisation sont sous la dépendance étroite des modalités de l'absorption, l'interprétation des réactions photochimiques rejoint l'interprétation des spectres d'absorption.

La réaction photochimique que nous avons étudiée est la décomposition par la lumière de quelques iodures d'alcoyle.

L'étude des photolyses présente un premier intérêt en ce que la connaissance des produits de destruction peut fournir des renseignements précieux sur la structure des molécules. En ce sens on peut rapprocher les décompositions photochimiques et les décompositions thermiques ; les produits de la photolyse et ceux de la pyrolyse sont parfois très comparables. Mais la lumière est un agent de destruction plus souple que la chaleur. Quand on soumet un corps à la destruction pyrogénée, il est malaisé d'éviter que les produits issus de la décomposition ne se trouvent eux aussi

soumis à l'action des températures élevées. Quand on soumet un corps à la destruction par la lumière, les produits de la décomposition peuvent demeurer inchangés s'ils n'absorbent pas la lumière employée. On dispose donc dans le cas des décompositions photochimiques d'un facteur supplémentaire et, par une sélection convenable des radiations, on peut espérer saisir des termes qui auraient passé inaperçus dans les réactions thermiques. C'est ainsi que l'étude de l'action de la lumière sur les iodures d'alcyle fournit des renseignements précieux sur leur structure.

L'étude des réactions photochimiques présente pour le chimiste cet autre intérêt qu'elle est de nature à contribuer à la compréhension des réactions ordinaires. L'hypothèse des formes actives, sur laquelle est actuellement basée l'interprétation des réactions chimiques, permet de rendre compte de l'existence des vitesses de réaction et de l'influence de la température. Mais dans les réactions usuelles les formes actives sont difficilement reconnaissables ; on peut essayer de les distinguer dans le cas des réactions photochimiques, si l'on admet que ce soient les molécules mêmes qui absorbent la lumière. Ainsi la connaissance des modalités de l'utilisation chimique de la lumière peut permettre de préciser les conditions de l'activation. Cependant cette représentation des mécanismes exige beaucoup de circonspection ; il faut faire nettement la part entre les résultats expérimentaux indiscutables et les théories plus ou moins hasardeuses. Une discrimination loyale peut seule conduire à tirer de la photochimie des enseignements profitables à la chimie entière.

PREMIÈRE PARTIE

LES PRODUITS DE L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE SUR LES IODURES D'ALCOYLE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Les premiers savants qui ont observé la décomposition par la lumière des combinaisons organiques iodées sont ceux-là sans doute qui les ont préparées pour la première fois, mais ils ne l'ont pas toujours annoncé explicitement. Gay-Lussac, qui découvrit l'iodure d'éthyle, se bornait à signaler que ce composé « prend au bout de quelques jours une couleur rosée qui n'augmente plus d'intensité », sans spécifier qu'il pût s'agir là d'une action chimique de la lumière [26]. Mais neuf ans plus tard, en 1823, Serulas annonçait la destruction photochimique de l'iodoforme : « les huiles grasses et volatiles le dissolvent très bien ; dans ces dernières, du moins dans l'essence de citron, il éprouve une altération ; étant exposé à la lumière, du charbon est mis à nu, de l'iode devient libre » [69]. Ainsi, pour la première fois, se trouve formellement spécifiée l'action de la lumière sur un dérivé organique de l'iode. Faraday avait cependant, en 1820, trouvé l'iodure d'éthylène en soumettant aux rayons du soleil de l'éthylène en présence d'iode [23], mais ce ne fut qu'en 1835 que Regnault signala la décomposition photochimique de cette substance cristalline [63].

Nul ne s'était, en somme, particulièrement intéressé à la photolyse des iodures organiques quand, le 4 novembre 1850, Edward Frankland exposa devant la Société chimique de Londres le résultat de ses recherches concernant l'action de la lumière solaire sur l'iodeure d'éthyle [24]. « Quand on soumet l'iodeure d'éthyle à la lumière solaire directe, disait-il, il devient rapidement brun foncé ; mais, comme pour l'acide iodhydrique, la séparation d'iode cesse bientôt, et, quand la couleur atteint une certaine intensité, il n'y a plus de décomposition. Mais si l'iode libre est enlevé par agitation du liquide avec du mercure le phénomène reprend ». Ainsi Frankland fut amené à étudier la décomposition par la lumière de l'iodeure d'éthyle en présence de mercure.

Le dispositif était simple. Un ballon rempli de mercure était retourné dans un récipient contenant lui aussi du mercure ; quelques gouttes d'iodeure d'éthyle étaient introduites dans ce ballon. Sous l'action de la lumière solaire, la surface du mercure se recouvrait d'iodeure mercurieux, bientôt transformé en iodeure mercurique, en même temps que, de façon continue, des bulles de gaz se dégageaient qui repoussaient peu à peu le mercure en dehors du ballon. Finalement tout l'iodeure d'éthyle disparaissait ; l'iodeure mercurique et le gaz demeuraient comme seuls produits de la réaction. Ce gaz renfermait deux tiers environ de butane et un tiers d'un mélange équimoléculaire d'éthane et d'éthylène.

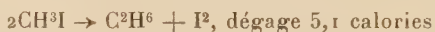
Le résultat est tout autre si l'on répète la même expérience avec l'iodeure de méthyle ; il se dépose des cristaux incolores d'iodeure de mercure-méthyle. L'iodeure d'amyle donne une combinaison analogue [25]. On peut d'ailleurs obtenir aussi de l'iodeure de mercure-éthyle en exposant pendant plusieurs semaines à la lumière diffuse un mélange d'iodeure d'éthyle et de mercure [71].

Frankland prépara de même l'iodeure de stannéthyle par

action de la lumière sur l'iodure d'éthyle en présence d'étain ; il signala que d'autres combinaisons organo-métalliques pouvaient encore être obtenues sous l'influence de la lumière par action sur les iodures de méthyle ou d'éthyle d'un certain nombre de métaux comme l'arsenic, l'antimoine, le chrome, le fer, le manganèse, le cadmium.

Peu après, Reynoso signala que l'oxyde de mercure transformait l'iodure d'éthyle, au bout de dix-sept mois d'exposition aux rayons du soleil, en acétate d'éthyle et composés gazeux [64]. Puis Tyndall observa que de curieux nuages colorés se forment lorsqu'on éclaire dans un tube un courant d'air entraînant des vapeurs d'iodure d'isopropyle ou d'iodure d'allyle [75].

On ne savait, semble-t-il, rien de plus, et cependant Marcelin Berthelot écrivait en 1899 : « Divers composés organiques iodés, les éthers iodhydriques par exemple, sont décomposés par la lumière avec mise en liberté d'iode, formation de carbures d'hydrogène :



et divers produits secondaires » [5]. Mais cet exemple n'est accompagné d'aucune référence et il n'est pas exact que l'action de la lumière sur l'iodure de méthyle produise de l'éthane.

Ce furent surtout deux dérivés polyiodés qui retinrent ensuite l'attention des chercheurs : l'éthylène périodé C^2I^4 , que la lumière dissocie en iode et diiodacétylène C^2I^2 [59] et l'iodoforme dont l'oxydation photochimique a suscité un très grand nombre de travaux.

La décomposition photochimique des iodures d'alcoyle ne fit plus l'objet d'aucune étude, elle fut même niée par Hans Stobbe et Paul Schmitt [72]. Ces auteurs étudièrent l'action des rayons de la lampe à vapeur de mercure sur les iodures de méthyle, d'éthyle et d'isopropyle, seuls ou en solution ; ils crurent démontrer que l'apparition d'iode est

nécessairement liée à une oxydation et qu'aucun dégagement gazeux ne l'accompagne.

Cent dix ans après sa découverte, on ne savait pour ainsi dire rien sur la décomposition directe de l'iodure d'éthyle par la lumière.

CHAPITRE II

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

Deux expériences simples permettent d'établir que l'iodure d'éthyle pur est décomposé par la lumière en l'absence rigoureuse d'oxygène et que cette décomposition photochimique s'accompagne d'un dégagement gazeux [43].

Première expérience. *l'iodure d'éthyle pur est décomposé par la lumière en l'absence d'oxygène. On introduit dans*

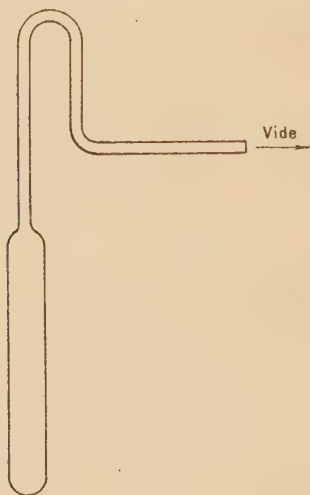


Fig. 1.

un tube de verre de l'iodure d'éthyle pur, soigneusement desséché sur chlorure de calcium et plusieurs fois rectifié.

Ce tube est terminé à la partie supérieure par une courbure plus étroite qui permet de le relier à une trompe à eau par l'intermédiaire d'un double barboteur à acide sulfurique. Le tube étant maintenu vertical, on y fait le vide et l'air se trouve chassé par la vapeur très dense de l'iodure d'éthyle (fig. 1). Le tube étant initialement presque entièrement rempli de liquide, on ne commence à éclairer que lorsque la moitié environ a été vaporisée ; on peut utiliser une lampe à arc de carbone, mieux encore une lampe à vapeur de mercure, disposée par exemple à une vingtaine de centimètres du tube. Toute élévation de température est évitée en projetant sur le tube un courant violent d'air comprimé. Seule est éclairée la partie inférieure du liquide et le vide est continué pendant l'éclairement. On observe dans ces conditions l'apparition d'iode et la coloration rouge s'intensifie au fur et à mesure que l'éclairement se poursuit.

Deuxième expérience : *la décomposition photochimique de l'iodure d'éthyle s'accompagne d'un dégagement gazeux.* On introduit de l'iodure d'éthyle pur dans un ballon de verre Pyrex ; on scelle à la lampe après vaporisation sous l'action du vide d'une quantité notable de liquide de façon à chasser complètement l'air, comme dans l'expérience précédente. Le ballon, refroidi par un violent courant d'air ou par immersion dans l'eau, est exposé une centaine d'heures aux rayons d'une lampe à vapeur de mercure, placée à une dizaine de centimètres. La pointe du ballon étant ensuite cassée sous l'eau, il reste une vingtaine de centimètres cubes d'un gaz combustible, partiellement absorbable par l'eau de brome. Un autre ballon, préparé dans les mêmes conditions mais non éclairé, se remplit complètement d'eau quand on casse la pointe.

Ces mêmes expériences effectuées sur les iodures de méthyle, de propyle et de butyle, aboutissent à des résultats qualitativement comparables.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

La décomposition directe des iodures d'alcoyle par la lumière étant établie de façon certaine, nous avons procédé à l'étude chimique des produits de la photolyse. Cette recherche a porté sur les iodures suivants :

iodure de méthyle,

iodure d'éthyle,

iodures de propyle : iodure de propyle normal, iodure d'isopropyle,

iodures de butyle : iodure de butyle normal, iodure de butyle secondaire, iodure d'isobutyle, iodure de butyle tertiaire,

soit 5 iodures primaires, 2 iodures secondaires et 1 iodure tertiaire.

Ces iodures, purifiés avec soin, étaient abandonnés plusieurs jours sur chlorure de calcium et rectifiés plusieurs fois à la pression atmosphérique ou sous pression réduite. A chaque distillation, les parties moyennes étaient seules conservées.

Dispositif expérimental. — Le dispositif que nous avons finalement adopté permet à la fois la récolte complète des gaz et la récupération aisée du liquide, par suite l'établissement d'un bilan des transformations.

La figure 2. représente le schéma de l'appareil. L'iodure liquide est introduit dans un tube cylindrique, fermé à la partie inférieure, de 18 à 20 cm. de longueur et de 2 cm.

environ de diamètre intérieur. Le tube était soit en silice fondue, soit en verre Pyrex ; il était muni d'un bouchon de verre rodé portant deux tubulures. La première tubulure permettait la jonction à un appareil à vide, trompe à eau ou pompe à mercure. L'autre tubulure était constituée par un tube manométrique de longueur convenable, plongeant

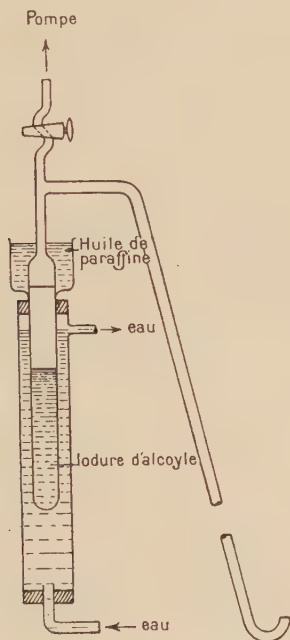


Fig. 2.

dans une cuve à mercure ; la partie inférieure de ce tube était recourbée, de telle sorte qu'il était possible de recueillir éventuellement dans une éprouvette le gaz s'il se dégagait. L'étanchéité du bouchon rodé était assurée par immersion dans de l'huile de paraffine maintenue dans un godet.

On commence par évacuer l'air du système en faisant un vide prolongé et même en chauffant le liquide si sa tension

de vapeur est faible à la température ordinaire. On arrête quand le niveau atteint un repère correspondant à un volume de 30 cm^3 environ d'iodure.

L'appareil ainsi préparé est mis en observation pendant plusieurs jours ; l'examen du tube manométrique permet de s'assurer de la parfaite étanchéité.

Nous avons employé comme sources lumineuses des lampes à vapeur de mercure en silice, type Henri George, à allumage automatique, alimentées sous 220 volts continu. L'appareil était placé à 10 cm. environ de la lampe ; la partie contenant le liquide était seule éclairée ; le reste était protégé au moyen d'écrans.

Toute élévation de température était évitée pendant l'éclairement en immergeant le tube dans de l'eau froide ; à cet effet le tube était introduit dans une chemise transparente, en silice ou en verre, où l'eau circulait.

Dans toutes les expériences l'éclairement fut continu, sauf de courtes interruptions pendant le temps nécessaire aux observations.

Récolte et analyse des gaz. — Après cessation de l'éclairement, les gaz formés sont extraits au moyen de la pompe à mercure ; quelquefois des gaz ont pu se dégager sur la cuve pendant l'éclairement. Parfois aussi nous avons recueilli les gaz sur la cuve en chauffant le liquide jusqu'à distillation commençante.

Les gaz ainsi recueillis renferment inévitablement de la vapeur de l'iodure d'alcoyle. La teneur en vapeur sèche a pu le plus souvent être déterminée avec une précision suffisante en mesurant l'augmentation de volume qui résulte de la saturation du gaz en la vapeur de l'iodure ; on ajoutait une goutte d'iodure liquide et déterminait par ailleurs la tension de vapeur de l'iodure à la température de l'expérience. La vapeur était éliminée soit par condensation à

une température convenable soit, comme on va le voir, par traitement chimique.

L'analyse des gaz a été faite suivant les méthodes usuelles, conformément aux prescriptions de Berthelot [6] et aux indications de Lebeau et Damiens [48]. Les gaz formés au cours des photolyses des iodures d'alcoyle sont des mélanges de carbures saturés et de carbures éthyléniques, renfermant exceptionnellement de petites quantités d'hydrogène. L'absence constante de carbures acétyléniques a été reconnue par l'emploi d'une solution d'iodomercurate de potassium fortement alcalinisée. Les carbures éthyléniques ont été absorbés soit par l'eau de brome sur la cuve à eau, — et la réaction immédiate du brome excluait la possibilité de la présence de carbures cyclaniques —, soit par l'acide sulfurique sur la cuve à mercure. L'éthylène a été fixé par le réactif sulfovanadique, obtenu en dissolvant à chaud 1 g. d'anhydride vanadique dans 100 g. d'acide sulfurique. Ce réactif absorbe aussi totalement les vapeurs des iodures d'alcoyle sans production d'aucun gaz ; en effet, quand on sature de vapeur d'iode un volume connu d'azote, on retrouve exactement le volume initial après traitement par le réactif.

Les carbures saturés et l'hydrogène ont été séparés par distillation fractionnée après refroidissement du mélange à la température d'ébullition de l'azote liquide. La composition des diverses fractions a été déterminée par la combustion eudiométrique. La nature des carbures éthyléniques a été établie par différence, en procédant à la combustion eudiométrique du mélange initial des carbures, éventuellement soumis au préalable à la distillation fractionnée.

Étude du liquide éclairé. — Après la récolte des gaz, l'appareil est aisément démonté et l'iode décomposé recueilli.

L'iode dissous est dosé directement au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium. La coloration

rose communiquée aux iodures par de très petites quantités d'iode est suffisamment visible pour permettre des déterminations précises en l'absence de tout indicateur ; il faut avoir soin d'agiter énergiquement afin de bien émulsionner la solution d'iode dans l'iodure et la solution aqueuse de thiosulfate.

Il s'est formé parfois de petites quantités d'acide iodhydrique, qui ont été dosées au moyen de solutions titrées de soude.

L'iodure ainsi redevenu incolore et neutre était séché sur chlorure de calcium ou sulfate de magnésium, puis distillé pour reconnaître la présence éventuelle d'un résidu ou d'un iodure isomère.

CHAPITRE IV

PHOTOLYSE DE L'IODURE D'ÉTHYLE

La photolyse de l'iodure d'éthyle, sur laquelle ont été mises au point les méthodes expérimentales, a nécessairement donné lieu à un grand nombre d'expériences, dans des appareils en verre ou en silice, avec les lampes à vapeur de mercure ou l'arc au carbone. Toutes ont donné des résultats qualitativement comparables ; on n'observe de variations que dans les teneurs relatives en les différents produits de réaction, principalement quand les durées d'éclairement sont très différentes.

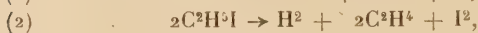
Photolyse de longue durée dans un appareil en silice. — L'éclairement a duré 234 heures ; la décomposition de l'iodure s'est poursuivie de façon continue ; le gaz formé a provoqué d'abord l'augmentation progressive de la pression dans l'appareil, puis, au bout de 72 heures, s'est dégagé peu à peu dans l'éprouvette sur la cuve à mercure. En fin d'expérience tout le gaz a été recueilli par chauffage.

Le volume du gaz a été de 194 cm³, ramené à la température de 0° et à la pression de 760 mm. de mercure, après déduction de la vapeur d'iodure d'éthyle. Sa composition est :

Ethylène.	42,4 o/o, soit 82 cm ³ 2
Ethane	56,6 o/o, soit 109 cm ³ 9
Hydrogène	1 o/o, soit 1 cm ³ 9

L'iode libre formé correspond à 65 cm³ de thiosulfate de sodium décínormal, l'acide iodhydrique dissous à 1 cm³ 8 de soude décínormale.

La présence de tous ces corps se justifie par les réactions suivantes :



Il est aisé de calculer quelles quantités d'éthylène et d'iode devraient correspondre, suivant ces équations, aux quantités trouvées d'éthane, d'hydrogène et d'acide iodhydrique. On trouve ainsi un déficit de 35 cm³ 6 d'éthylène et de 34 cm³ 8 d'iode décimormal, correspondant presque exactement à la production d'iodure d'éthylène par fixation équimoléculaire de l'iode sur l'éthylène. En fait l'iodure d'éthyle éclairé abandonne après distillation un résidu solide que la chaleur décompose avec libération d'iode. Il est donc vraisemblable qu'une partie de l'iodure d'éthyle s'est décomposée suivant cette autre réaction :



Au total, il y aurait eu 1 g. 6 d'iodure d'éthyle décomposé par la lumière, dont :

65,5 o/o suivant la réaction (1),

1,7 o/o suivant la réaction (2),

1,8 o/o suivant la réaction (3),

31 o/o suivant la réaction (4).

Il importe de remarquer que de l'iode et de l'éthylène ont pu se combiner lors du chauffage qui a suivi l'éclairement ; il faut aussi noter que l'hydrogène trouvé dans le gaz peut résulter de la décomposition par le mercure d'un peu de gaz iodhydrique.

Photolyse de courte durée dans un appareil en silice. — L'éclairement n'a duré que 36 heures. Les gaz ont été recueillis par extraction au moyen de la pompe à mercure, une première fois après 15 heures d'éclairement, une deuxième fois en fin d'expérience.

Pendant les 15 premières heures, il s'est formé 20 cm³ 9 de gaz ayant pour composition :

Ethylène	55,6 o/o
Ethane	41,1 o/o
Hydrogène	3,3 o/o

Pendant les 21 heures suivantes, il s'est formé 19 cm³ 8 de gaz ayant pour composition :

Ethylène	51 o/o
Ethane	46,5 o/o
Hydrogène	2,5 o/o

Au total, il y a donc eu production de 40 cm³ 7 de gaz contenant :

Ethylène	21 cm ³ 7, soit 53,4 o/o
Ethane.	17 cm ³ 8, soit 43,7 o/o
Hydrogène	1 cm ³ 2, soit 2,9 o/o

L'iode libre formé correspond à 15 cm³ 7 de thiosulfate de sodium décinormal, l'acide iodhydrique dissous à 0 cm³ 25 de soude décinormale.

Calculant, comme dans l'expérience précédente, les quantités d'iode et d'éthylène qui devraient correspondre aux quantités trouvées d'éthane, d'hydrogène et d'acide iodhydrique, on constate un déficit de 1 cm³ 3 d'iode décinormal et un excès de 0 cm³ 95 d'éthylène.

Photolyse de longue durée dans un appareil en verre. — L'éclairement a duré 270 heures. Le gaz extrait à la trompe à mercure occupe un volume de 29 cm³ ; sa composition est la suivante :

Ethylène	49,3 o/o, soit 14 cm ³ 3
Ethane.	50,7 o/o, soit 14 cm ³ 7

L'iode libre formé correspond à 12 cm³ 8 de thiosulfate de sodium décinormal. Il ne s'est fait que des traces d'acide iodhydrique.

On note, par rapport à l'éthane, un léger déficit en iode et en éthylène qui peut être dû à la formation d'un peu d'iodure d'éthylène.

Conclusions. — Il résulte des essais qui précèdent que la réaction essentielle de photolyse de l'iodure d'éthyle produit de l'éthane, de l'éthylène et de l'iodo :



Quelques réactions secondaires sont possibles. Quand on prolonge l'éclairement, il peut y avoir combinaison partielle de l'iodo et de l'éthylène. Au début de l'éclairement, le gaz peut au contraire contenir un excès d'éthylène ; en même temps de l'acide iodhydrique est libéré ou de l'hydrogène, dû vraisemblablement à la décomposition de l'acide iodhydrique. Cette faible réaction initiale est sans doute attribuable à des traces d'impuretés ; l'essai que nous allons décrire conduit à incriminer la présence d'un peu d'alcool éthylique.

Photolyse de l'iodure d'éthyle en solution alcoolique. — Des volumes égaux d'iodure d'éthyle pur et d'alcool éthylique absolu ont été introduits dans un ballon en verre Pyrex qui a été scellé après action prolongée du vide. Le ballon, refroidi par immersion dans un courant d'eau, a été éclairé 140 heures, à 6 cm. de la lampe à vapeur de mercure. Puis la pointe du ballon a été cassée dans de l'eau distillée bouillie. Il est resté 17 cm³ 4 d'un gaz qui a été recueilli sur la cuve à eau et dont la composition est la suivante :

Ethylène	92 o/o
Ethane.	8 o/o

Ce procédé n'a pas permis la récolte complète du gaz dont une partie notable a dû rester dissoute.

L'iodo libre formé correspond à 3 cm³ 3 de thiosulfate de

sodium décinormal. L'acidité de la solution est neutralisée par 16 cm³ 1 de soude décinormale ; elle est bien due à de l'acide iodhydrique, car le dosage de l'iode minéral combiné, effectué après les deux déterminations précédentes, donne 19 cm³ 5 N/10, qui est sensiblement la somme des deux nombres ci-dessus.

Ainsi les modalités de la décomposition photochimique de l'iodure d'éthyle sont différentes sur le liquide pur et sur sa solution alcoolique, puisque la réaction de beaucoup prédominante est ici :



Sans doute ce n'est pas la première fois que le sens d'une transformation apparaît modifiée par la présence d'un solvant. D'ailleurs les deux résultats s'accordent dans une certaine mesure. Nous montrerons en effet dans le chapitre VIII que l'interprétation générale des résultats de la photolyse des iodures d'alcoyle conduit à penser que la molécule touchée par la lumière abandonne à la fois son atome d'iode et un atome d'hydrogène. Si ces atomes échappent ici à des transformations ultérieures et se retrouvent sous forme d'acide iodhydrique, la cause en est peut-être qu'en présence d'alcool ils demeurent à l'état d'ions. En effet, Heinrich Goldschmidt et Peter Dahll [30], Heinrich Goldschmidt [29], M. Hlasko et E. Kamienski [34] ont reconnu que les solutions alcooliques d'acide iodhydrique sont ionisées ; d'autre part E. Warburg et W. Rump [79] ont montré que l'acide iodhydrique cesse d'être sensible à l'action de la lumière dans la mesure où il est ionisé. Il est donc raisonnable d'attribuer au pouvoir ionisant de l'alcool éthylque les modalités particulières de la décomposition photochimique de la solution d'iodure d'éthyle.

CHAPITRE V

PHOTOLYSE DE L'IODURE DE MÉTHYLE

L'expérience que nous allons décrire est la seule qui, grâce à sa longue durée, ait permis la décomposition d'une quantité notable d'iodure de méthyle ; mais d'autres essais ont fourni des résultats en tous points comparables.

L'éclairement a duré 380 heures, dans l'appareil en silice. Après 180 heures, du gaz a commencé à se dégager sur la cuve à mercure. En fin d'expérience tout le gaz a été recueilli par chauffage ; la grande tension de vapeur de l'iodure de méthyle entraîne inévitablement la distillation d'un peu de liquide. Des précautions doivent être prises dans les manipulations ultérieures, car l'iodure de méthyle liquide acquiert au contact du mercure des propriétés vésicantes.

Le gaz recueilli est saturé de vapeur d'iodure de méthyle qu'on élimine par condensation à la température de sublimation de l'anhydride carbonique ; l'iodure de méthyle se solidifie en effet aux environs de -64° . Il est ainsi demeuré 51 cm^3 de gaz ; c'est du méthane pur ; on ne trouve pas trace d'éthylène et ce gaz n'a pu être condensé lors de l'élimination de l'iodure de méthyle. L'absence d'éthylène est confirmée dans les expériences où la photolyse de l'iodure de méthyle n'a duré que quelques heures.

La production de méthane pourrait, tout comme celle d'éthane lors de la photolyse de l'iodure d'éthyle, être justifiée par la réaction suivante :



Mais le méthylène CH^2 est, on le sait, un corps qui n'a jamais pu être isolé malgré de nombreuses tentatives ; son existence a cependant été supposée pour interpréter de nombreuses réactions. Chaque fois qu'on aurait pu isoler le méthylène, on n'a jamais retrouvé que ses produits de condensation. Ainsi Berthelot, par pyrogénéation du méthane, a obtenu, en plus d'hydrogène, un mélange complexe de carbures éthylniques [7] ; ces carbures résultaient, selon toute vraisemblance, de la polymérisation de méthylène produit en réaction primaire conformément à l'équation :



De même, par action du cuivre sur l'iodure de méthylène en présence d'eau, Butlerow a préparé tout un mélange de carbures éthylniques [14] ; nous avons observé la production d'un mélange analogue lors de l'action du magnésium sur l'iodure de méthylène en présence d'éther ; dans ces deux cas, les carbures éthylniques étaient sans doute dus encore à la production initiale de méthylène.

On ne peut donc retrouver du méthylène que ses produits de condensation lors de la photolyse de l'iodure de méthyle. En fait l'iodure de méthyle éclairé présente, après élimination de l'iode, une fluorescence bleuâtre en lumière ultraviolette, comparable à la fluorescence des produits de condensation issus de l'action du magnésium sur l'iodure de méthylène. Il est par suite permis de penser que l'iodure de méthyle a été, partiellement tout au moins, décomposé par la lumière selon le schéma qui suit :



Aux 51 cm^3 de méthane devrait ainsi correspondre une quantité d'iode libre équivalente à 45 cm^3 5 de thiosulfate de sodium décínormal ; il n'en a été trouvé que 7 cm^3 7. C'est que l'iodure de méthyle éclairé renferme de petites

quantités d'un autre dérivé iodé. L'iodure, débarrassé de l'iode, est parfaitement neutre ; si on le distille après séchage, il abandonne un léger résidu. Ce résidu, chauffé au bain d'huile dans un très petit ballon, laisse distiller 2 à 3 gouttes d'un produit liquide ; c'est un composé iodé dont la température d'ébullition est voisine de celle de l'iodure de méthylène (180°). La présence d'iodure de méthylène s'interprète immédiatement par la fixation d'iode sur le méthylène ; la majeure partie de l'iodure de méthyle aurait été décomposée par la lumière conformément à l'équation suivante :



Au total, dans notre expérience, il y aurait eu 0 g. 65 d'iodure de méthyle décomposé, dont :

17 0/0 suivant la réaction 2,
83 0/0 suivant la réaction 3.

La formation très probable d'iodure de méthylène nous a conduit à rechercher accessoirement comment ce composé se comporte sous l'action de la lumière.

Photolyse de l'iodure de méthylène. — L'iodure de méthylène a été préparé suivant la méthode d'Auger, par action de l'arsénite de sodium sur l'iodoforme [3]. Le produit obtenu est assez fortement coloré en jaune par la présence d'un peu d'iodoforme non réduit et entraîné. L'iodure de méthylène a été purifié par rectification sous pression réduite un certain nombre de fois, jusqu'à ce qu'aucune différence de coloration n'apparaisse entre le produit distillé et le produit soumis à la distillation. La couleur jaune pâle finale semble bien être celle de l'iodure de méthylène. En effet de petites quantités d'iodure de méthylène, préparées suivant un procédé nouveau par action de l'iode sur le bromure de dimagnésium-méthylène [17], présentent après rectification un aspect analogue.

Cet iodure a été soumis pendant 100 heures à l'action des rayons de la lampe à vapeur de mercure dans l'appareil en silice. Il n'y a eu aucune variation de pression ; aucun gaz n'a pu être extrait en fin d'expérience.

Le liquide éclairé est un peu rouge ; la quantité d'iode formée correspond à 0 cm³ 9 de thiosulfate de sodium décinormal ; on ne trouve pas trace d'acide. Après élimination de l'iode et séchage, le liquide apparaît jaune. Par distillation sous pression très réduite, il passe de l'iodure de méthylène à peine jaunâtre. Il reste dans le ballon un résidu liquide très fortement coloré en jaune, non fluorescent en lumière ultra-violette, qui présente l'aspect de l'iodure de méthylène obtenu par la méthode d'Auger avant rectification. Aussi nous inclinons à penser que la photolyse de l'iodure de méthylène pourrait, par analogie avec la réaction essentielle de photolyse de l'iodure de méthyle, donner de l'iodoforme et de l'iodure de méthyle :



Mais ce n'est là qu'une hypothèse et les seuls points établis sont : 1° que la photolyse de l'iodure de méthylène ne s'accompagne d'aucun dégagement gazeux ; 2° que l'iode n'apparaît que très lentement.

CHAPITRE VI

PHOTOLYSE DES IODURES DE PROPYLE

I. *Photolyse de l'iodure de propyle normal.* — Après 128 heures d'éclairement dans l'appareil en silice, il a été recueilli 33 cm³ 8 d'un gaz ayant pour composition :

Propylène.	49,1 o/o, soit 16 cm ³ 6
Propane	50,9 o/o, soit 17 cm ³ 2

L'iode libre formé correspond à 14 cm³ 7 de thiosulfate de sodium décinormal ; on ne trouve pas trace d'acide iodhydrique.

La réaction principale de décomposition est donc :



Aux 17 cm³ 2 de propane devraient ainsi correspondre 17 cm³ 2 de propylène et 15 cm³ 35 d'iode décinormal ; le léger déficit en propylène et en iode correspond presque exactement à la production d'un iodure de propylène $\text{C}^3\text{H}^6\text{I}^2$. Il y aurait eu 0 g. 26 environ d'iodure de propyle décomposé dont 96 o/o suivant la réaction principale écrite ci-dessus.

On peut se demander si l'iodure de propyle ne subit pas sous l'action de la lumière une isomérisation partielle en iodure d'isopropyle, par analogie avec les résultats obtenus par M^{me} Ramart-Lucas et F. Salmon-Legagneur sur le bromure de propyle [62]. L'iodure de propyle éclairé, débarrassé de l'iode et séché, a été distillé. Tandis que le produit non éclairé distillait à 101°6, les têtes passent maintenant

à 100°5 et les queues à 100°9 ; il est possible que l'abaissement de la température d'ébullition soit dû à la présence d'un peu d'iodure d'isopropyle qui bout à 89°5. On verra plus loin qu'il a été possible d'établir la transformation photochimique de l'iodure d'isobutyle en iodure de butyle tertiaire.

II. *Photolyse de l'iodure d'isopropyle.* — Après 128 heures d'éclairement dans l'appareil en silice, il a été recueilli 53 cm³ 3 d'un gaz ayant pour composition :

Propylène.	45,8 o/o, soit 24 cm ³ 4
Propane	54,2 o/o, soit 28 cm ³ 9

L'iode libre formé correspond à 21 cm³ 2 de thiosulfate de sodium décinormal ; on ne trouve pas trace d'acide iodhydrique.

La réaction principale de décomposition est donc la même que pour l'iodure de propyle. On observe par rapport au propane un déficit de 4 cm³ 5 de propylène et de 4 cm³ 6 d'iode décinormal ; il s'interprète ici encore assez bien par la formation d'un iodure de propylène. Il y aurait eu 0 g. 4 d'iodure d'isopropyle décomposé dont 83 o/o suivant la réaction productrice de propane, propylène et iode.

Nous avons recherché l'iodure de propylène dans l'iodure d'isopropyle éclairé. Par évaporation dans le vide, il est demeuré un faible résidu incolore ; ce résidu chauffé un peu à feu nu disparaît sans laisser de trace et en libérant de l'iode ; l'iodure de propylène se comporterait de la même manière.

CHAPITRE VII

PHOTOLYSE DES IODURES DE BUTYLE

I. *Photolyse de l'iodure de butyle normal.* — Après 84 heures d'éclairement dans l'appareil en silice, il a été recueilli 17 cm³ 6 de gaz, dont 9,6 après 39 heures d'éclairement. Les deux fractions réunies ont pour composition :

Butylène	51,7 o/o, soit 9 cm ³ 1
Butane	48,3 o/o, soit 8 cm ³ 5

L'iode libre formé correspond à 8 cm³ 4 de thiosulfate de sodium décinormal ; on ne trouve pas trace d'acide iodhydrique.

La réaction principale de décomposition est donc :



A la quantité d'iode trouvée devraient théoriquement correspondre 9 cm³ 4 de butane et 9 cm³ 4 de butylène. Les légers déficits en gaz peuvent être dus à une extraction incomplète résultant de la grande solubilité des gaz formés dans l'iodure de butyle liquide.

II. *Photolyse de l'iodure de butyle secondaire.* — Après 22 heures d'éclairement dans l'appareil en silice, il a été recueilli 8 cm³ 8 d'un gaz ayant pour composition :

Butylène	54 o/o, soit 4 cm ³ 75
Butane	46 o/o, soit 4 cm ³ 05

L'iode libre formé correspond à 4 cm³ 35 de thiosulfate de sodium décinormal ; on ne trouve pas d'acide iodhydrique.

La réaction principale de décomposition est donc la même que pour l'iodure de propyle ; ici encore l'extraction des gaz n'a pas dû être totale.

III. *Photolyse de l'iodure d'isobutyle.* — Après 78 heures d'éclairement dans l'appareil en silice, il a été recueilli 3 cm³ 9 d'un gaz contenant :

Butylène	56,5 o/o, soit 2 cm ³ 2
Butane	43,5 o/o, soit 1 cm ³ 7

Remarquons ici que par butane et butylène nous entendons carbure saturé et carbure éthylénique en C⁴, sans spécification de l'isomère.

L'iode libre formé correspond à 2 cm³ 3 de thiosulfate de sodium décinormal.

La réaction principale de décomposition demeure la même que pour les iodures de butyle précédents ; l'extraction des gaz a pu être incomplète.

Dans aucune de ces expériences sur les iodures de butyle le liquide éclairé n'a été étudié. Peut-être l'iodure de butyle normal s'est-il, dans une certaine mesure, transformé en iodure secondaire ; en tout cas, nous avons établi que l'iodure d'isobutyle subit sous l'action de la lumière une lente transformation en iodure de butyle tertiaire.

8 cm³ environ d'iodure d'isobutyle ont été introduits dans un petit tube cylindrique en verre Pyrex de 6 cm. de long. On a scellé après action prolongée du vide. Ce tube, refroidi par immersion dans un courant d'eau, a été exposé pendant 300 heures à 5 cm. de la lampe à vapeur de mercure. L'iode formé correspondit à 1 cm³ 75 de thiosulfate de sodium décinormal. La recherche de l'iodure de butyle tertiaire a été basée sur ce fait qu'il est beaucoup plus rapidement hydrolysable que l'iodure d'isobutyle. Dans deux flacons bouchés on a agité énergiquement pendant 20 heures en présence d'eau l'iodure éclairé d'une part ; une quantité égale d'iodure

non éclairé d'autre part. Un dosage acidimétrique a révélé la présence d'environ 0 g. 25 d'iodure tertiaire dans l'iodure d'isobutyle éclairé ; il y a donc eu près de 2 0/0 d'iodure d'isobutyle transformé par isomérisation, tandis que 0,1 0/0 seulement a été décomposé avec libération d'iode.

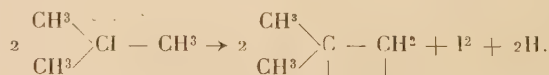
IV. — *Photolyse de l'iodure de butyle tertiaire.* — L'iodure de butyle tertiaire a été préparé suivant la méthode de Norris par action sur le triméthylcarbinol d'une solution aqueuse concentrée d'acide iodhydrique [60], puis séché et rectifié sous pression réduite comme il a déjà été indiqué. L'iodure est utilisé aussitôt après sa préparation.

Après 128 heures d'éclairement dans l'appareil en silice, il a été extrait 13 cm³ 8 d'un gaz ayant pour composition :

Propylène	47 0/0, soit 6 cm ³ 5
Ethylène	23 0/0, soit 3 cm ³ 2
Propane	18 0/0, soit 2 cm ³ 5
Ethane	12 0/0, soit 1 cm ³ 6

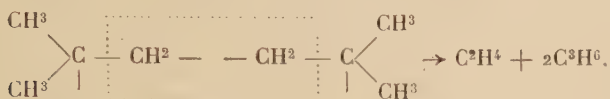
L'iode libre formé correspond à 4 cm³ 3 de thiosulfate de sodium décinormal.

Ainsi l'iodure de butyle tertiaire est décomposé par la lumière de façon très spéciale ; tandis que les autres iodures de butyle donnent des mélanges de butanes et de butylènes, on ne trouve pas ici trace de ces gaz. La présence de carbures renfermant un nombre moindre d'atomes de carbone témoigne d'une désintégration particulièrement profonde des molécules d'iodure de butyle tertiaire sous l'action de la lumière. Il nous faut admettre que, sous l'action de la lumière, deux molécules réagiraient l'une sur l'autre abandonnant chacune leur atome d'iode et un atome d'hydrogène :

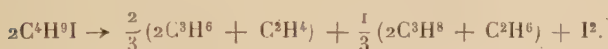


Les deux groupements restants subiraient un déséquilibre

provoquant leur réarrangement en deux molécules de propylène et une molécule d'éthylène :



Les deux atomes d'hydrogène contribueraient ensuite à la production soit de propane soit d'éthane, de telle sorte que l'équation globale de décomposition photochimique de l'iodure de butyle tertiaire pourrait être ainsi formulée :



L'accord est satisfaisant entre la composition du gaz trouvée expérimentalement et la composition que l'équation permet de calculer :

	Théorique	Observé
Propylène	44,4 o/o	47 o/o
Ethylène	22,2 o/o	23 o/o
Carbures saturés	33,3 o/o	30 o/o

D'autre part, à la quantité d'iode libre dosée devraient correspondre 14 cm³.5 de gaz ; il en a été trouvé 13 cm³.8.

CHAPITRE VIII

INTERPRÉTATION GÉNÉRALE DES RÉSULTATS DE LA PHOTOLYSE DES IODURES D'ALCOYLE

Nous pouvons résumer les résultats de nos observations par l'énoncé suivant :

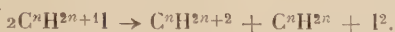
La décomposition photochimique des iodures d'alcoyle produit essentiellement de l'iode et des carbures d'hydrogène.

Voici récapitulée la nature de ces carbures :

NATURE DE L'IODURE	NATURE DES CARBURES
Iodure de méthyle.	Méthane.
Iodure d'éthyle.	Éthane-éthylène.
Iodure de propyle. Iodure d'isopropyle.	Propane-propylène.
Iodure de butyle normal Iodure de butyle secondaire. Iodure d'isobutyle.	Butanes-butylènes.
Iodure de butyle tertiaire.	Éthane, propane - éthylène, propylène.

Ces résultats présentent entre eux une indiscutable analogie. Sauf dans le cas de l'iodure de butyle tertiaire, l'action

de la lumière sur un iodure d'alcoyle $C^nH^{2n+1}I$ donne naissance au carbure saturé C^nH^{2n+2} et au carbure éthylénique C^nH^{2n} correspondants, conformément à l'équation globale de réaction :

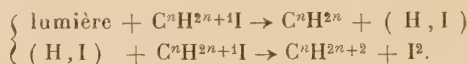


Bien que le méthylène ne puisse être isolé, il paraît en effet légitime, ainsi que nous l'avons montré, de conclure que la photolyse de l'iodure de méthyle suit ce même processus type.

Avant de les interpréter, il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux de la décomposition thermique. Zelda Kahan a étudié, en 1908, l'action de la chaleur sur les iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'isopropyle ; les produits de décomposition variaient avec les températures et aucun bilan ne fut dressé [45]. L'iodure de méthyle se décompose vers 250° en méthane et éthylène. L'iodure d'éthyle commence à se décomposer vers 190° ; chauffé dans un récipient clos vers $250\text{--}270^\circ$, il donne de l'éthane et de l'éthylène, si l'on prend soin d'éloigner périodiquement le gaz formé ; la teneur en éthylène diminue jusqu'à s'annuler quand on pousse le chauffage. Les iodures de propyle et d'isopropyle ne donnent, quand on les chauffe, que du propane. Ainsi la parenté est indéniable entre les produits de la photolyse et ceux de la pyrolyse. Mais l'action de la chaleur sur les produits de la décomposition thermique vient compliquer les phénomènes ; les résultats de la photolyse sont beaucoup plus commodément susceptibles d'une interprétation générale.

Pour rendre compte de la formation simultanée du carbure éthylénique C^nH^{2n} et du carbure saturé C^nH^{2n+2} , lors de l'action de la lumière, il faut nécessairement faire intervenir deux molécules de l'iodure $C^nH^{2n+1}I$. De plus, pour justifier la présence du carbure éthylénique, nous devons supposer qu'il y a à la fois arrachement de l'atome d'iode

et d'un atome d'hydrogène à une molécule d'iode. L'absence *totale* des carbures saturés $C^{2n}H^{4n+2}$, qui résulteraient de l'union de deux radicaux alcoyle C^nH^{2n+1} , exclut en effet la possibilité de l'arrachement de l'atome d'iode seul. Les atomes d'hydrogène et d'iode viendraient concourir à la production du carbure saturé et de l'iode libre par réaction sur une deuxième molécule d'iode. Ainsi la transformation photochimique impliquerait l'intervention d'une première molécule d'iode ayant absorbé de la lumière et d'une autre molécule qui pourrait être quelconque ; au total, la décomposition se résumerait schématiquement de la manière suivante :



Des données nouvelles nous conduiront, au cours de la troisième partie, à rechercher des précisions complémentaires sur le mécanisme de la photolyse des iodures d'alcoyle. Nous nous bornerons pour l'instant à essayer de préciser pourquoi l'iodeure de butyle tertiaire se comporte de façon si particulière.

Tout comme la photolyse des autres iodures, la photolyse de l'iodeure de butyle tertiaire fait intervenir nécessairement deux molécules du dérivé et implique l'arrachement de l'atome d'iode et d'un atome d'hydrogène à la molécule ayant absorbé de la lumière. Ainsi le mécanisme des décompositions photochimiques n'est pas sans présenter dans tous les cas une certaine analogie. Nous sommes par suite amenés à situer la cause du caractère particulier de la photolyse de l'iodeure de butyle tertiaire dans la nature même du groupement qui résulte du départ de l'atome d'iode et d'un atome d'hydrogène.

Dans la molécule d'iodeure de butyle tertiaire, l'atome d'iode et l'atome d'hydrogène sont obligatoirement enlevés à deux atomes de carbone différents. S'il en était de même

dans les autres cas, on ne voit pas bien pourquoi la lumière ne provoquerait pas aussi une désintégration profonde des molécules d'iodure d'isobutyle ou des iodures secondaires de propyle et de butyle. L'interprétation la plus simple est de considérer que, dans les iodures d'alcoyle primaires et secondaires, les atomes d'iode et d'hydrogène sont pris à un même atome de carbone. L'action de la lumière provoquerait ainsi la formation transitoire d'un radical alcoylidène se réarrangeant ensuite en une molécule de carbure éthylénique. C'est l'impossibilité de ce processus dans le cas de l'iodure tertiaire qui serait la cause de son déséquilibre.

D'ailleurs cette conception de la formation transitoire d'un radical alcoylidène paraît s'accorder avec les résultats de l'étude des produits de l'oxydation photochimique des iodures d'alcoyle, ainsi que nous allons le montrer.

CHAPITRE IX

OXYDATION PHOTOCHIMIQUE DES IODURES D'ALCOYLE

L'oxydation des iodures d'alcoyle sous l'action simultanée de l'air et de la lumière a fait l'objet d'études de Burke et Donnan [13] et de Stobbe et Schmitt [72]. Les premiers ont comparé les vitesses d'oxydation de divers iodures en solution alcoolique ; les seconds ont cru démontrer qu'il ne peut y avoir de décomposition photochimique des iodures d'alcoyle qu'en présence d'oxygène. Aucun n'a recherché la nature des produits formés au cours de ces oxydations photochimiques ; la production manifeste de l'iode a seule été signalée.

Une circonstance heureuse nous a permis d'étudier les produits de l'oxydation photochimique indépendamment de ceux de la décomposition directe. Quand on enferme dans un récipient en verre Pyrex de la vapeur sèche d'un iodure d'alcoyle, elle ne subit aucune transformation appréciable sous l'action des radiations de la lampe à vapeur de mercure. Par contre, en présence d'oxygène, on assiste dans les mêmes conditions à une décomposition rapide. Par suite, quand on éclaire la vapeur d'un iodure dans un récipient en verre Pyrex, on se trouve placé dans d'excellentes conditions pour étudier les seuls produits de l'oxydation photochimique.

Dispositif expérimental. — Nous avons utilisé comme tube laboratoire un récipient cylindrique en verre Pyrex, de 40 cm. de long et 7 cm. de diamètre, portant à chaque extré-

mité une tubulure munie d'un robinet à vide, lui-même suivi d'un ajutage en verre rodé (fig. 3). De l'iodure liquide est introduit dans ce récipient ; par action d'un appareil à vide, on provoque la vaporisation à la température ordinaire jusqu'à disparition complète du liquide. Le tube ne contient alors que de la vapeur de l'iodure ; on y fait rentrer de l'oxygène. Le tube est ensuite immergé dans une grande

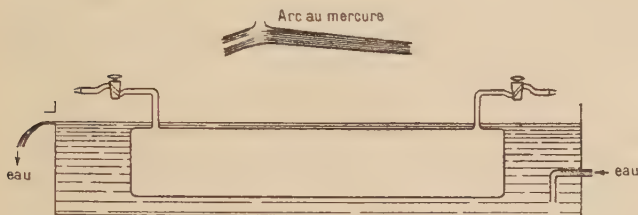


Fig. 3.

cuve parallélipipédique où circule de l'eau froide ; la lampe à vapeur de mercure alimentée sous 220 volts est disposée à 8 cm. environ au-dessus du tube. La couche d'eau recouvrant le tube a une épaisseur minimum de 5 mm..

L'éclairement terminé, les gaz et vapeurs sont extraits du tube laboratoire au moyen de la pompe à mercure ; entre le tube et la pompe était interposé un petit tube condenseur plongeant dans de l'azote liquide, de telle sorte que, par échauffement, il était ensuite possible de procéder à la distillation fractionnée des produits de la réaction.

Oxydation photochimique de l'iodure d'éthyle. — La vapeur d'iodure d'éthyle, sous une pression de 50 mm. de mercure environ, a été éclairée 160 heures en présence d'une centaine de centimètres cubes d'oxygène. Les parois du tube se sont tapissées d'une multitude de petits cristaux d'iode et l'atmosphère a pris une couleur violette (la ten-

sion de vapeur de l'iode à 15° est de l'ordre de 0 mm. 2 de mercure).

Après élimination des gaz non condensables dans l'azote liquide, on voit apparaître dans le tube condenseur qui s'échauffe peu à peu, quelques gouttes d'un liquide brun ; puis on recueille 8 cm³ de gaz sur le mercure. C'est de l'acétaldéhyde, très soluble dans l'eau ; la solution aqueuse réduit le nitrate d'argent ammoniacal. L'absence d'oxyde d'éthylène, isomère de l'acétaldéhyde, est démontrée par la réaction négative sur la solution du chlorure de magnésium, qui ne précipite pas de magnésie.

Puis les gaz qu'on essaie ensuite d'extraire se condensent dans la pompe lorsqu'on les comprime pour les récolter ; on obtient ainsi quelques gouttes d'un liquide très volatil, qui possède une odeur très pure d'acétaldéhyde. Et il ne reste plus rien dans le tube condenseur que quelques traces d'iode.

Dans le tube laboratoire il ne paraît plus demeurer que de l'iode ; il a été dissous dans de la benzine ; la solution correspond à 16 cm³ de thiosulfate de sodium décinormal.

Ainsi les produits essentiels de l'oxydation photochimique de l'iodure d'éthyle sont l'iode et l'aldéhyde éthylique ; la réaction fondamentale doit être :



La quantité d'iode trouvée doit correspondre à l'oxydation de 250 mg. environ d'iodure d'éthyle. Sur les 70 mg. d'aldéhyde éthylique qui ont dû être produits, 22 o/o se retrouvent à l'état gazeux.

La formation d'acétaldéhyde par oxydation photochimique de l'iodure d'éthyle s'accorde bien avec les résultats de la photolyse. La molécule touchée par la lumière doit ici encore abandonner un atome d'hydrogène et son atome d'iode, puis il doit y avoir fixation d'oxygène par les atomes d'hydrogène et les groupements C²H⁴. Ces groupements pourraient

être soit des radicaux éthylène $\text{— CH}^2\text{—CH}^2\text{—}$, soit des radicaux éthylidène, $\text{CH}^3\text{—CH=}$; la production d'acétaldéhyde, à l'exclusion d'oxyde d'éthylène, suggère plutôt la deuxième hypothèse.

Oxydation photochimique de l'iodure de méthyle. — La vapeur d'iodure de méthyle, sous une pression de 120 mm. de mercure environ, a été éclairée 140 heures en présence d'oxygène. Ici encore, en fin d'expérience, une multitude de petits cristaux d'iode recouvre les parois du tube laboratoire.

Les gaz extraits ont pour composition :

Oxygène (en excès)	10 cm ³ 8
Oxyde de carbone	4 cm ³ 2
Anhydride carbonique	3 cm ³ 7

Il reste dans le tube condenseur un peu d'un liquide brun ; c'est de l'iodure de méthyle coloré d'iode ; il possède une odeur très forte d'aldéhyde formique. Le liquide présente d'ailleurs les réactions des aldéhydes ; il réduit en particulier à froid une solution ammoniacale d'argent avec production d'un miroir.

L'iode demeurant dans le tube laboratoire correspond à 13 cm³ 4 de solution décimale de thiosulfate de sodium. Il y correspond 190 mg. d'iodure de méthyle oxydé ; 14 o/o l'ont été avec production finale d'oxyde de carbone, 12 o/o avec production finale d'anhydride carbonique. Mais la réaction principale doit s'accompagner de la formation de formaldéhyde, conformément à l'équation globale :



Ce résultat est confirmé par des expériences très récentes de J. R. Bates et R. Spence [4] ; ces auteurs ont réalisé l'oxydation photochimique de quantités notables d'iodure

de méthyle et trouvé comme produits principaux du paraformaldéhyde et du méthylal. La présence du paraformaldéhyde s'explique immédiatement par la condensation de l'aldéhyde formique ; le méthylal est dû vraisemblablement à la réaction sur le formaldéhyde d'alcool méthylique résultant de l'hydrolyse de l'iodure de méthyle ; de l'eau apparaît en effet en même temps que le formaldéhyde.

La formation de formaldéhyde par oxydation photochimique de l'iodure de méthyle s'accorde avec l'hypothèse de la formation transitoire de méthylène, qui nous a déjà permis de rendre compte des résultats de la photolyse.

Oxydation photochimique des iodures de propyle. —

A. *Iodure d'isopropyle.* — La vapeur d'iodure d'isopropyle, sous une pression d'environ 30 mm. de mercure, a été éclairée 110 heures en présence d'oxygène. Après une quinzaine d'heures d'éclairement, il s'était déposé sur les parois des cristaux d'iode qui disparurent ensuite pour laisser place à des gouttes huileuses très colorées.

Les gaz extraits ont pour composition :

Oxygène (en excès)	67 cm ³
Oxyde de carbone.	1 cm ³ 3
Anhydride carbonique	0 cm ³ 8
Propylène	1 cm ³ 6

Il reste dans le tube condenseur quelques gouttes d'un produit jaunâtre, liquide à la température du laboratoire ; on y trouve un peu d'iodure d'isopropyle, mais la majeure partie est soluble dans quelques centimètres cubes d'eau. Cette solution doit contenir de l'acétone, car elle donne de l'iodoforme par action de l'iode en milieu alcalin, ce que ne font dans ces conditions ni l'iodure d'isopropyle, ni l'alcool isopropylique, ni l'aldéhyde propylique.

Il demeure dans le tube laboratoire un peu d'un liquide très visqueux qui a été repris par la benzine. L'iode libre

dissous correspond à 10 cm^3 9 de thiosulfate de sodium décimormal. La solution benzénique ensuite séchée abandonne par évaporation 40 mg. d'un produit brunâtre qui n'a pas été étudié. Le léger dépôt brunâtre demeuré insoluble dans le tube laboratoire après traitement par la benzine est aisément soluble dans l'alcool.

La quantité d'iode trouvée correspond à la transformation de 185 mg. d'iodure d'isopropyle ; 6 o/o ont donné du propylène, 1,5 o/o de l'oxyde de carbone, 1 o/o de l'anhydride carbonique. La formation d'acétone s'accorde avec les résultats de l'oxydation photochimique des iodures de méthyle et d'éthyle et peut s'interpréter par une fixation d'oxygène sur le radical isopropylidène $\text{CH}^3 - \text{C} - \text{CH}^3$. La quantité maximum d'acétone qui a pu se produire est de 58 mg., mais la majeure partie a dû subir des transformations que révèle la présence de produits de poids moléculaire plus élevé.

B. *Iodure de propyle*. — La vapeur d'iodure de propyle, sous une pression d'environ 25 mm. de mercure, a été éclairée plus de 600 heures en présence d'oxygène, dans l'espoir d'une décomposition notable. Mais il ne s'est pas déposé de cristaux d'iode sur les parois ; il y a eu seulement formation d'un peu de liquide rouge.

Les gaz extraits renferment, en plus d'un gros excès d'oxygène, de l'oxyde de carbone (1 cm^3 4), de l'anhydride carbonique (0 cm^3 85) et du propylène (1 cm^3 9).

Il reste dans le tube condenseur quelques gouttes de liquide jaunâtre, très peu soluble dans l'eau ; c'est de l'iodure de propyle. La solution aqueuse ne donne pas la réaction de l'acétone productrice d'iodoforme ; elle ne donne pas non plus les réactions des aldéhydes. Le produit non volatil restant dans le tube laboratoire, soluble dans l'alcool, n'a pas été étudié.

L'oxydation photochimique des iodures de propyle paraît donc assez complexe.

-Conclusion. — Les points acquis au cours de cette étude de l'oxydation photochimique semblent corroborer l'hypothèse de la formation transitoire de radicaux alcoylidène par action de la lumière sur les iodures d'alcoyle. En présence d'oxygène, ces radicaux s'oxyderaient en donnant des aldéhydes ou des cétones suivant que l'iodure est primaire ou secondaire. Mais des réactions accessoires d'hydratation ou autres peuvent compliquer l'allure des transformations.

CHAPITRE X

SUR LA STRUCTURE DES IODURES D'ALCOYLE

« La lumière, écrivait Frankland en 1851, est un moyen précieux pour provoquer des combinaisons et des décompositions et établir la constitution rationnelle des corps organiques ». Mais c'est une méthode dont on a peu usé ; l'exemple de la photolyse des iodures d'alcoyle témoigne des enseignements très utiles qu'on en peut tirer.

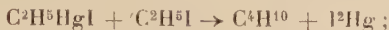
En ce qui concerne la structure des iodures d'alcoyle, deux conceptions s'opposent, reflets du conflit entre le système des formules unitaires et les théories dualistiques. D'une part un ensemble de propriétés, comme l'action d'une solution de nitrate d'argent, conduit à considérer que l'iode est associé à un radical alcoyle, comme dans l'acide iodhydrique l'iode est associé à un atome d'hydrogène. Par ailleurs, d'autres propriétés, comme l'action d'une solution alcoolique concentrée de potasse, suggèrent l'hypothèse de l'association d'une molécule d'acide iodhydrique à une molécule de carbure éthylénique. Aucun argument décisif ne permet d'adopter l'un de ces points de vue aux dépens de l'autre. Du reste la nature même du réactif mis en présence peut déterminer la façon de se comporter des iodures d'alcoyle. Il y a donc intérêt à connaître l'attitude des iodures en l'absence de tout réactif.

Or l'étude de la décomposition photochimique révèle la présence dans la molécule des iodures d'alcoyle d'un atome d'hydrogène singulier solidaire de l'atome d'iode. Il semble

que cet atome d'hydrogène soit fixé au même atome de carbone que l'atome d'iode, sauf dans le cas des iodures tertiaires où cette impossibilité provoque un déséquilibre de la molécule. Ainsi la solidarité entre l'atome d'iode et l'atome d'hydrogène singulier doit avoir une répercussion profonde sur la solidité des liaisons entre les autres atomes de la molécule d'iodeure.

Cette représentation structurale s'accorde mal avec la formule unitaire actuellement adoptée; la conception d'un radical alcoyle associé à un atome d'iode ne rend pas compte en effet de l'existence d'un atome d'hydrogène singulier. On ne pourrait conserver cette conception qu'en supposant l'un des atomes d'hydrogène des radicaux alcoyle doué de propriétés particulières. Cette hypothèse a précisément été émise par Schlubach et Goes pour interpréter certaines anomalies qu'on observe lors de la préparation des carbures saturés selon la méthode de Wurtz, par action du sodium sur les halogénures d'alcoyle [67]; à côté du carbure saturé $(C^nH^{2n+1})_2$ qu'on veut obtenir apparaissent le carbure saturé C^nH^{2n+2} et le carbure éthylénique C^nH^{2n} , Schlubach et Goes supposent que les radicaux alcoyles pourraient saturer leur valence libre non seulement par polymérisation mais aussi par migration d'un atome d'hydrogène, la tendance à la migration étant plus ou moins grande suivant les radicaux et particulièrement faible pour le radical méthyle. Cette théorie paraît incompatible avec les résultats de la photolyse, où n'apparaît pas le carbure saturé $(C^nH^{2n+1})_2$ qui témoignerait de la dissociation primaire de l'iodure $C^nH^{2n+1}I$ en iode et radical alcoyle; en particulier, la photolyse de l'iodure de méthyle ne produit pas d'éthane, malgré la grande tendance à doublement du radical méthyle admise par Schlubach et Goes. Aussi bien, selon nous, la production des carbures $(C^nH^{2n+1})_2$ lors de la synthèse de Wurtz est-elle due à la présence d'un métal et à la production intermédiaire d'un composé organo-métallique. De la même

manière s'explique la formation de butane observée par Frankland en éclairant de l'iodure d'éthyle en présence de mercure :



la production du composé organo-mercurique $\text{C}^2\text{H}^5\text{HgI}$ a d'ailleurs pu être démontrée. Zelda Kahan a de même noté qu'en présence de zinc la décomposition thermique de l'iodure d'éthyle produisait du butane, celle de l'iodure de méthyle de l'éthane, en proportions d'autant plus grandes que la quantité de métal présente était elle-même plus importante [45]. Le rôle des métaux dans la décomposition des iodures d'alcoyle n'est donc pas douteux. En l'absence de métaux, le départ d'un atome d'iode d'une molécule d'iodure d'alcoyle s'accompagne nécessairement du départ d'un atome d'hydrogène. Dans la théorie de Schlubach et Goes, il faudrait encore supposer que la présence d'iode libre favorise la migration de l'atome d'hydrogène aux dépens de la réaction de polymérisation. Cela reviendrait à admettre une affinité particulière de l'iode pour l'atome d'hydrogène, mais on ne voit pas alors pourquoi cette solidarité entre l'atome d'iode et l'atome d'hydrogène ne préexisterait pas dans la molécule de l'iodure.

La conception dualistique de l'association d'une molécule iodhydrique et d'un carbure ou d'un reste éthylénique a le mérite de mettre en évidence la présence d'un atome d'hydrogène singulier ; elle implique peut-être une liaison trop étroite entre l'atome d'iode et l'atome d'hydrogène singulier. En particulier, la formation du carbure $(\text{C}^n\text{H}^{2n+1})^2$ par la réaction de Wurtz s'interprète malaisément si l'on n'admet pas de liaison entre l'atome d'hydrogène singulier et un atome de carbone.

Notre conception d'un atome d'hydrogène singulier, lié à un atome de carbone et cependant solidaire de l'atome d'iode, permet d'interpréter l'ensemble des propriétés des

iodures d'alcoyle. Sans doute il resterait à préciser la nature des relations entre l'atome d'iode et l'atome d'hydrogène singulier. Peut-être ne s'agit-il pas d'une liaison proprement dite entre ces atomes, résultat qui serait peu conforme aux théories actuelles de valence, étant donné que l'atome d'hydrogène monovalent se trouve déjà lié à un atome de carbone. Il pourrait y avoir dans les molécules d'iodure d'alcoyle une sorte de polarisation interne, l'atome d'iode et l'atome d'hydrogène constituant précisément les deux pôles. Quoi qu'il en soit, il est permis de considérer qu'un même atome puisse se trouver dans une molécule soumis à l'influence de plusieurs autres atomes, indépendamment de toute notion de valence. Bien des mystères restent à éclaircir dans le domaine des relations interatomiques. Présentement, nous avons seulement voulu montrer la nature des renseignements fournis par la photolyse sur la structure des iodures d'alcoyle.

DEUXIÈME PARTIE

LES RADIATIONS ACTIVES

On vient de voir les effets chimiques de la lumière sur les iodures d'alcoyle et les enseignements qu'il paraît possible d'en dégager quant à la structure. En vérité les points acquis sont d'ordre strictement qualitatif ; il serait désirable de pouvoir préciser au moyen de données quantitatives. « Le but de l'énergétique nouvelle en chimie doit être précisément de répartir autant que possible dans le détail des structures les variations d'énergie dont la thermochimie ne peut donner que le bilan global ». La connaissance de la nature des radiations qui provoquent les transformations photochimiques est justement capable de fournir de telles précisions quantitatives, ainsi que l'a montré André Job [41]. Il n'est pour s'en convaincre que de se remémorer l'exemple très suggestif des hydracides halogénés, où le même classement de stabilité se retrouve que l'on considère les températures où s'observent les dissociations thermiques, les forces électromotrices minima nécessaires à l'électrolyse des solutions aqueuses ou les fréquences des radiations susceptibles de provoquer la décomposition photochimique. Mais la connaissance des radiations actives ne fournit encore le plus souvent qu'un indice sur la fragilité des molécules et l'état de nos théories permet rarement de dégager des enseignements quantitatifs.

CHAPITRE PREMIER

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES RADIATIONS ACTIVES

Pour reconnaître les radiations aptes à provoquer la photolyse des iodures d'alcyle, nous avons eu recours à deux méthodes. Dans l'une les radiations étaient séparées au moyen d'un dispositif optique dispersif, dans l'autre par passage à travers des solutions servant de filtres.

A. *Méthode du spectre.* — On déplace dans le spectre de l'arc au charbon des petits tubes en silice contenant de l'iodure. Le diamètre des tubes était de 1 cm. environ, la hauteur de liquide de 3 cm. La partie supérieure était fermée de façon étanche après élimination de l'oxygène sous l'action du vide.

Le crayon positif de l'arc était horizontal et contenait une âme minéralisée par de l'oxyde de fer ; le cratère constituait ainsi une source fixe dont l'image était projetée sur la fente d'un spectroscope à système optique en quartz. Le spectre s'étendait sur une longueur de plus de 9 cm. ; les raies les plus fortes, dues presque toutes au fer, étaient assez intenses pour provoquer en moins d'une heure le noircissement très net d'un sulfure de zinc placé dans des conditions convenables [42]. Nous n'avons pas étudié la répartition de l'énergie dans le spectre, aussi nos résultats ne sont-ils que qualitatifs.

Des tubes contenant de l'iodure d'éthyle ont ainsi été soumis à des radiations de diverses longueurs d'onde pendant des temps qui ont varié entre 2 et 20 heures. Les

radiations de longueurs d'onde comprises entre 2.600 et 3.900 angströms provoquent toute la coloration rose de l'iodure d'éthyle. Pour les longueurs d'onde supérieures à 3.900 angströms, aucune décomposition ne se manifeste après 20 heures d'éclairement. Tandis que dans le domaine 3.600-3.900 angströms, la coloration était très nette au bout de 2 heures, dans le domaine 3.700-4.000 au bout de 8 heures, seule une coloration très faible se manifestait au bout de 20 heures dans le domaine 3.800-4.100 et aucun changement dans le domaine 3.900-4.200.

B. *Méthode des filtres.* — La lumière de l'arc au carbone a été filtrée à travers des solutions aqueuses d'iode de diverses concentrations ; l'iodure, introduit dans un tube de verre scellé après élimination de l'air, a pu de la sorte être soumis à l'action de lumières plus ou moins riches en radiations ultra-violettes. Voici les résultats obtenus avec l'iodure d'éthyle :

Le filtre ne laisse passer que les radiations de longueurs d'onde supérieures à	Quantité d'iode formé par heure d'éclairement (en cm ³ thiosulfate N/1.000)
3.500 angströms	12,5
3.700 angströms	1,5
3.800 angströms	0,2
3.900 angströms	rien (après 10 heures)

Ainsi les radiations actives sont les radiations ultra-violettes seules ; la partie visible du spectre demeure sans action. La photolyse de l'iodure d'éthyle pourrait donc servir de base à un actinomètre spécifique de la partie ultra-violette du spectre solaire.

De même pour les iodures primaires de propyle et de butyle la réaction de photolyse n'apparaît que lorsqu'on atteint les confins du visible et de l'ultra-violet, aux environs de 3.900 angströms. Pour les iodures secondaires, la limite

est déplacée d'une centaine d'angströms vers les grandes longueurs d'onde.

Ces résultats nous avaient fait croire d'abord à l'existence d'un seuil véritable de décomposition photochimique et nous en avons tiré certaines conséquences énergétiques sur la liaison des atomes d'iode et de carbone ainsi que sur les liaisons entre les autres atomes des molécules d'iodures d'alcoyle [44]. Mais il semble que ce seuil ne soit qu'apparent, ainsi qu'il résulte de l'étude quantitative du spectre d'absorption des iodures d'alcoyle.

CHAPITRE II

ABSORPTION DE LA LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE PAR LES IODURES D'ALCOYLE A L'ÉTAT LIQUIDE

On sait que les radiations ne peuvent provoquer de transformations chimiques que dans les systèmes qui les absorbent.

L'absorption de la lumière ultra-violette par les iodures d'alcoyle n'avait fait l'objet que d'observations partielles, le plus souvent qualitatives. On s'était le plus souvent borné à déterminer les limites des bandes d'absorption en présence de solvants pour des concentrations variées. C'est ainsi que C. R. Crymble, A. W. Steward et R. Whright [16] ont étudié les solutions alcooliques des iodures de méthyle, d'éthyle, d'isobutyle et d'isoamyle, Ley et von Engelhardt [51] la solution benzénique d'iodure d'éthyle, Hantzsch [32] les solutions alcooliques des iodures de méthyle et d'éthyle, Massol et Faucon [55] et T. M. Lowry et R. R. Sass [53] les solutions alcooliques d'iodure de méthyle. Mais Scheibe a reconnu l'influence souvent importante des solvants sur l'absorption des iodures de méthyle et d'éthyle [66]. Aussi avons-nous procédé à l'examen systématique des spectres d'absorption des iodures d'alcoyle en l'absence de tout diluant. L'étude a été faite quantitativement sur les produits à l'état liquide.

Méthodes et dispositifs expérimentaux ⁽¹⁾. — Nous avons utilisé un spectrographe Adam Hilger, d'environ 60 cm. de distance focale, permettant d'obtenir une vingtaine de spectres sur la même plaque, jusque vers 2.200 angströms ; nous avons employé des plaques Micro-Lumière, format 25,4-10,2 cm. Les iodures étaient introduits dans des cuves à faces de quartz dont les épaisseurs respectives étaient 2, 4, 8 et 16 mm. La source continue de lumière ultra-violetle était un tube à hydrogène de Chalonge, alimenté sous 1.500 volts au moyen d'un transformateur, l'intensité du courant étant maintenue constante à 95 milliampères. Une lampe à vapeur de mercure a servi de source de référence pour le repérage des longueurs d'onde.

Sur la même plaque on photographiait, en même temps que les spectres d'absorption, les spectres de la lampe à hydrogène affaiblis dans des rapports connus. On plaçait à cet effet dans le spectrographe, perpendiculairement au faisceau lumineux à sa sortie du prisme, des diaphragmes dont les hauteurs et les surfaces variaient dans les rapports suivants : 1/32, 2/32, 3/32, 4/32, 6/32, 8/32, 12/32, 16/32, 24/32, 32/32. Les spectres d'absorption étaient toujours pris avec le plus grand diaphragme. Les temps de pose étaient de 1 minute.

On attendait 24 heures au moins pour le développement des plaques, afin que les actions chimiques postérieures à l'éclairement soient sensiblement égales pour tous les spectres ; une à deux heures pouvaient en effet s'écouler entre la prise du premier spectre et celle du dernier. Nous avons utilisé un révélateur homogène fort et agité constamment pendant le développement.

⁽¹⁾ Cette étude a été faite au laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences. Nous avons bénéficié des conseils et de l'aide de M. CHATELET. Les enregistrements microphotométriques ont été effectués par Mlle LIPZIC. Nous leur renouvelons ici à tous deux nos bien vifs remerciements.

Les clichés ont été étudiés au moyen du microphotomètre enregistreur à cellule photo-électrique de Lambert et Chalonge [47]. Ce microphotomètre permet pour chaque spectre le tracé automatique d'une courbe dont les abscisses sont fonction de la longueur d'onde et les ordonnées fonction de l'opacité. La détermination des coefficients d'absorption de

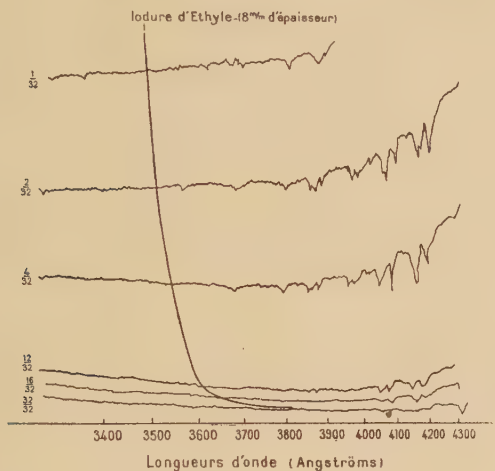


Fig. 4.

la substance étudiée résulte immédiatement du rapprochement des diagrammes correspondant aux spectres d'absorption et des diagrammes correspondant aux spectres de la lampe à hydrogène affaiblis dans des rapports connus. Soit en effet k le coefficient d'absorption de la substance étudiée pour une radiation de longueur d'onde connue, I_0 l'intensité de la radiation à l'entrée de la cuve, I l'intensité à la sortie, l l'épaisseur du liquide, on sait que :

$$I = I_0 \cdot e^{-kl} \quad \text{ou} \quad k = 2,303 \cdot \frac{1}{l} \cdot \log \frac{I_0}{I}.$$

Or il est aisé de connaître pour quelle radiation le rapport $I : I_0$ a pour valeur $1/32$, $2/32$, $3/32$, etc., en superposant

exactement les axes de coordonnées des diagrammes du spectre étudié et des spectres affaiblis et en repérant la position des points d'intersection. On déduit aussitôt les valeurs de k . A titre d'exemple, nous reproduisons, à échelle réduite, sur la figure 4 les calques de diagrammes superposés.

Résultats. — Le spectre d'absorption des iodures d'alcoyle liquides apparaît continu ; on n'y distingue aucune bande. L'absorption commence à se manifester dans l'ultra-violet long et augmente quand les longueurs d'onde diminuent. Les résultats des mesures effectuées à la température de 200° sont consignés dans le tableau ci-contre.

On peut dégager de ces résultats les conclusions que voici :

I. *Influence de la longueur d'onde.* — Les coefficients d'absorption croissent très vite lorsque les longueurs d'onde

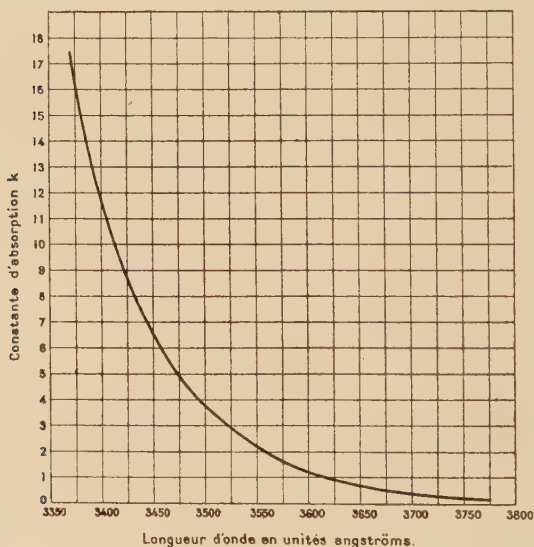


Fig. 5.

diminuent, comme on le voit sur la figure 5 où les coefficients d'absorption de l'iodure d'éthyle ont été portés en

k	$\log k$	Iodure de méthyle	Iodure d'éthyle	Iodure de propyle	Iodure de butyle	Iodure d'isobutyle	Iodure d'isopropyle	Iodure de butyle II ^{re}	Iodure de butyle III ^{re}
17,4	$\overline{1,241}$	3.360 Å	3.370 Å	3.340 Å	3.340 Å	3.330 Å	3.455 Å	3.440 Å	3.610 Å
10,4	1,018	3.400	3.410	3.375	3.375	3.370	3.495	3.480	3.660
6,96	0,843	3.430	3.445	3.410	3.410	3.405	3.530	3.515	3.705
5,2	0,717	3.455	3.470	3.435	3.435	3.430	3.555	3.540	3.740
3,48	0,542	3.495	3.510	3.475	3.475	3.470	3.595	3.580	3.780
2,6	0,416	3.520	3.535	3.500	3.500	3.495	3.620	3.605	3.815
1,74	0,241	3.550	3.570	3.535	3.535	3.530	3.655	3.640	3.860
1,3	0,115	3.575	3.595	3.560	3.560	3.550	3.685	3.670	3.890
0,87	$\overline{1,940}$	3.615	3.635	3.600	3.600	3.590	3.720	3.705	3.935
0,43	$\overline{1,639}$	3.670	3.695	3.660	3.660	3.655	3.780	3.765	4.010
0,18	$\overline{1,260}$	3.750	3.775	3.740	3.740	3.735	3.860	3.845	4.110

ordonnées et les longueurs d'onde en abscisses. La variation est exponentielle ; on obtient en effet une droite si l'on porte en ordonnées non plus les coefficients d'absorption, mais leurs logarithmes (fig. 6). Ainsi la loi de variation des

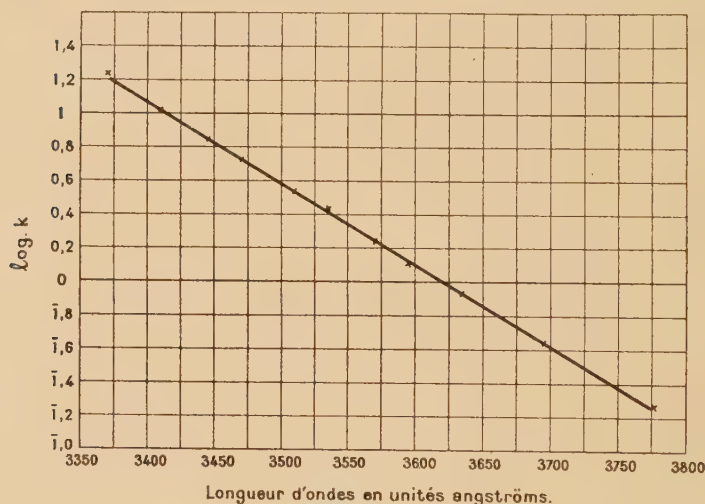


Fig. 6.

coefficients d'absorption avec la longueur d'onde est de la forme :

$$\log k = a - b\lambda,$$

a et b étant des constantes positives dont la valeur dépend de la nature du dérivé et peut être calculée à 20° à partir des données ci-dessus. On trouve :

	Iodure de méthyle	Iodure d'éthyle	Iodure de propyle	Iodure de butyle	Iodure d'isobutyle	Iodure d'isopropyle	Iodure de butyle II ^{es}	Iodure de butyle III ^{es}
a	18,306	17,724	17,781	17,781	17,528	18,139	18,066	15,544
1.000 b	5,079	4,891	4,952	4,952	4,891	4,891	4,891	3,962

II. *Influence de la nature de l'iodure.* — L'examen de la figure 7 montre que les iodures se répartissent en trois groupes. Les iodures secondaires absorbent plus que les iodures primaires, moins que l'iodure tertiaire.

Il serait en vérité plus rationnel de comparer les absorptions moléculaires, mais il faudrait connaître l'état moléculaire des liquides. A cet égard, l'étude des variations des tensions superficielles avec la température, faite par Jaeger [40], conduit à considérer, selon les conceptions d'Oetvoes, que les molécules d'iodure d'éthyle sont associées, le coefficient d'association décroissant de 1,72 entre -20° et 0° à 1,22 entre 40° et 65° . Ce résultat paraît s'accorder avec ceux de Walden, dont les déterminations ébullioscopiques dans le chloroforme ont permis d'assigner aux iodures de propyle normal et de butyle tertiaire un coefficient d'association de 1,26 à la température de 61° [76]. Kistiakowsky a de même conclu que, dans les iodures de méthyle et d'éthyle, les molécules sont peu associées, en considérant les chaleurs de vaporisation et les températures d'ébullition [46]. Enfin il résulterait même de la considération des quotients de la cohésion moléculaire aux températures de fusion ou d'ébullition par ces températures, selon les conceptions de Walden, que l'iodure d'éthyle est un liquide non associé [77]. Quoi qu'il en soit, il paraît permis d'admettre que les divers iodures sont dans des états moléculaires comparables. Nous pouvons écrire que le nombre de molécules-grammes présentes à 20° dans un volume donné d'iodure est de la forme $A \cdot \frac{d}{M}$, A étant une constante, M le poids moléculaire de l'iodure, d sa densité à 20° . Par suite, le logarithme du coefficient d'absorption moléculaire $k' = \frac{k}{n}$ est donné, à une constante près, par la relation :

$$\log k' = \log k + \log M + \text{colog } d.$$

Ce sont ces logarithmes des coefficients d'absorption molé-

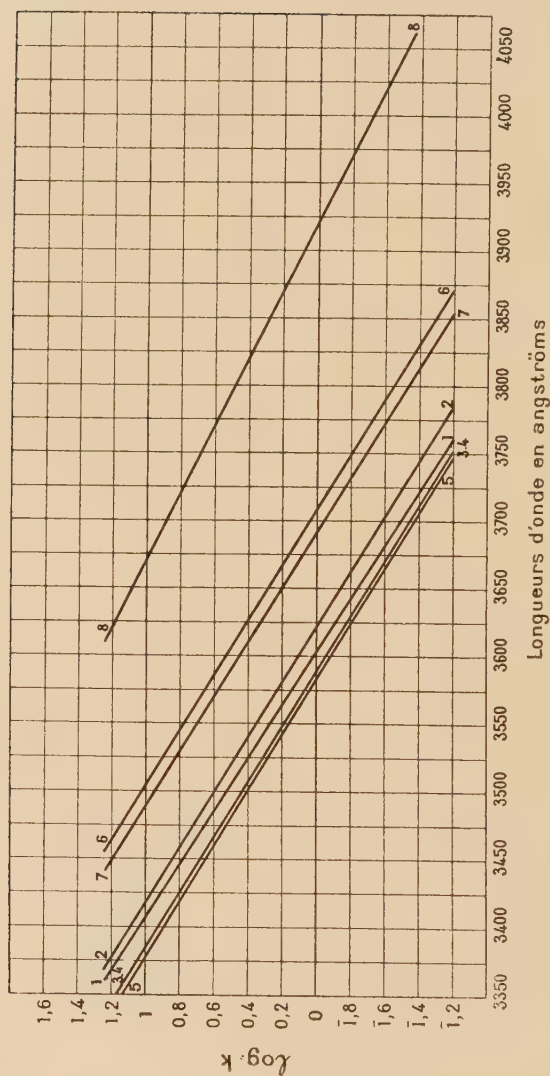


Fig. 7. — Variations du logarithme des coefficients d'absorption avec la longueur d'onde.

Légende :

1 iodure de méthyle	6 iodure d'isopropyle	} secondaires.
2 iodure d'éthyle	7 iodure de butyle	
3 iodure de propyle		} primaires.
4 iodure de butyle		
5 iodure d'isobutyle	8 iodure de butyle tertiaire.	

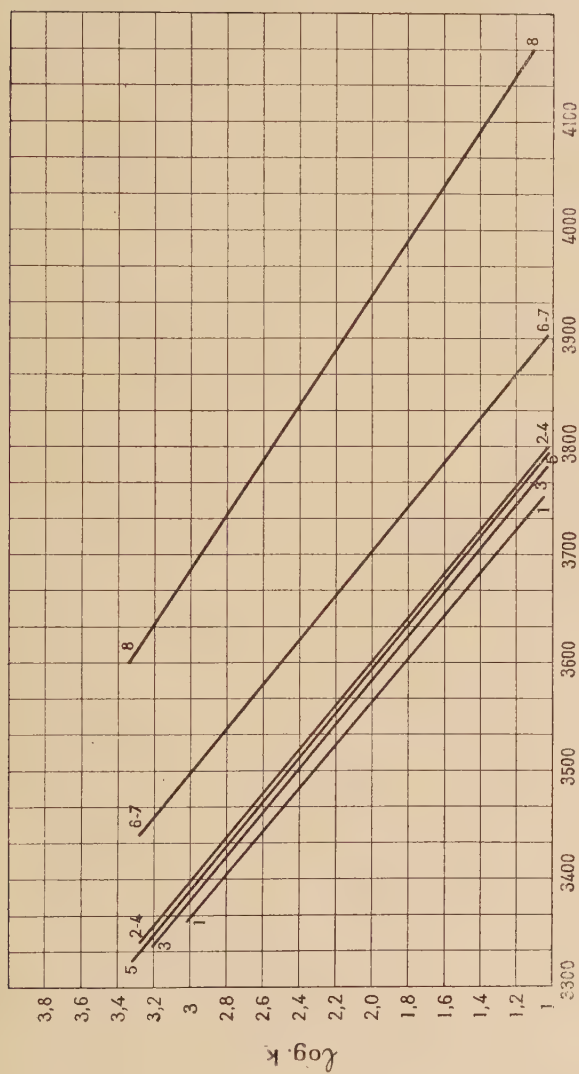


Fig. 8. — Absorptions moléculaires comparées des iodures.

Légende :

1 iodure de méthyle	primaires.	6 iodure d'isopropyle	secondaires.
2 iodure d'éthyle		7 iodure de butyle	
3 iodure de propyle		8 iodure de butyle tertiaire.	
4 iodure de butyle			
5 iodure d'isobutyle			

culaire que nous avons portés en ordonnées sur les courbes de la figure 8. On constate que ces coefficients sont très voisins pour tous les iodures primaires, bien qu'un peu plus faibles pour l'iodure de méthyle. Les coefficients sont les mêmes pour les deux iodures secondaires.

CHAPITRE III

ABSORPTION DE LA LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE PAR LES IODURES D'ALCOYLE A L'ÉTAT GAZEUX

Nos déterminations sur les iodures liquides mettent en évidence une croissance régulière des coefficients d'absorption au fur et à mesure que les longueurs d'onde des radiations diminuent. Nos mesures ne portent que sur un domaine de 400 angströms ; en fait l'absorption varie de façon continue dans un domaine beaucoup plus vaste, comme le montre l'examen des spectres d'absorption des iodures d'alcoyle en solution ou à l'état gazeux.

Les expériences de C. R. Crymble, A. W. Stewart et R. Whright permettent en effet d'établir la variation exponentielle des coefficients d'absorption des iodures de méthyle, d'éthyle, d'isobutyle et d'isoamyle en solutions alcooliques dans le domaine 3.100-2.700 ansgröms. En vérité ces savant ont seulement déterminé les limites apparentes d'absorption pour différentes épaisseurs et différentes concentrations. Mais de la variation apparemment linéaire de ces limites en fonction du logarithme de l'épaisseur d'une solution de concentration donnée, il est aisé de déduire la variation linéaire des logarithmes des coefficients d'absorption en fonction des longueurs d'onde et réciproquement. Soit en effet k le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde limite sous l'épaisseur l ; le produit $k.l$ demeure constant quand l'épaisseur varie, puisque pour toutes les limites le rapport $I : I_0 = e^{-kl}$ est le même. On a donc :

$$\log k + \log l = \text{constante} = C.$$

Si la loi $\log k = a - b.\lambda$ est valable, on en déduit :

$$\log l = (C - a) + b.\lambda,$$

et réciproquement. La loi trouvée par C. R. Crymble, A. W. Steward et R. Whright apparaît bien de cette forme [16] ; de plus, la valeur que leurs résultats permettent d'attribuer à b est environ $4,6.10^{-3}$, comparable aux valeurs trouvées par nous et que nous avons relatées dans le chapitre précédent. Les déterminations de Hantzsch sur les solutions alcooliques des iodures de méthyle et d'éthyle conduisent aux mêmes conclusions et sensiblement à la même valeur de b dans le domaine 2.700-3.400 angströms [32].

Nos observations sur les iodures d'alcoyle à l'état gazeux confirment ces résultats. Nous n'avons pas, comme pour les liquides, mesuré de coefficients d'absorption ; nous avons seulement déterminé quelques limites d'absorption sous diverses pressions. Nous avons utilisé le même dispositif que pour l'absorption des liquides, mais la vapeur était introduite dans un tube de verre cylindrique de 25 cm. de longueur et 3 cm. de diamètre, terminé à ses extrémités par deux disques de quartz à faces parallèles. Près de chaque extrémité était soudée une tubulure munie d'un robinet à voie oblique. L'une des tubulures était reliée à un appareil à faire le vide ; l'autre permettait l'introduction dans le tube d'un peu d'iodure liquide. On faisait le vide de façon continué ; des spectres d'absorption étaient pris de temps à autre, à des pressions de vapeur diverses, mesurables au moyen d'un manomètre à mercure.

La vapeur sèche d'iodure d'éthyle, sous 25 cm. d'épaisseur à la pression de 70 mm. de mercure, absorbe pratiquement toutes les radiations dont la longueur d'onde est inférieure à 2.920 angströms. Or c'est sensiblement la même valeur qui avait été trouvée pour la solution alcoolique d'iodure d'éthyle au même état de dilution sous la même

épaisseur (soit 250 mm. de solution N/230 ou 10 mm. 9 de solution N/10).

Ainsi il semble permis d'admettre la variation exponentielle des coefficients d'absorption pour les radiations de longueurs d'onde supérieure à 2.700 angströms dans un domaine s'étendant sur plus de 1.000 angströms.

Pour les radiations de longueur d'onde inférieures à 2.700 angströms, l'absorption cesse bientôt de croître ; elle

Détermination graphique du maximum d'absorption
de l'iodure d'Éthyle gazeux

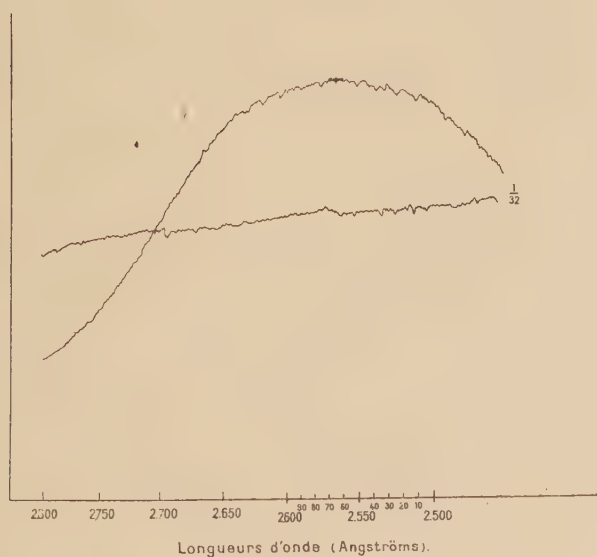


Fig. 9.

passé par un maximum, décroît ensuite pour recroître enfin. La position des maxima d'absorption pour les solutions a donné lieu à un certain nombre de déterminations. Herzberg et Scheibe ont précisé la position du maximum d'ab-

sorption de l'iodure de méthyle gazeux [33]. Nos propres observations ont porté sur tous les iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle ; pour préciser la position des maxima d'absorption de ces iodures à l'état gazeux, nous avons repéré sur les diagrammes d'enregistrement photométrique des spectres le point d'opacité minimum ; il a suffi pour cela de déterminer graphiquement le point de tangence de la parallèle à la direction des diagrammes des spectres de la source affaiblis, comme on le voit sur la figure 9. Tout récemment, T. Iredale et A. G. Mills ont indiqué des valeurs un peu différentes des nôtres pour les maxima d'absorption des vapeurs des iodures de méthyle et d'éthyle [38]. Nous avons rassemblé, dans le tableau ci-contre, les résultats des observations concernant la position des maxima d'absorption des iodures d'alcoyle, tant en solution qu'à l'état gazeux.

Les déterminations ne sont pas toujours très concordantes ; c'est que certaines ont dû être faites de façon imprécise par suite de l'aplatissement très prononcé de la courbe d'absorption aux environs du maximum.

Nos observations sur les iodures gazeux révèlent que la valeur du maximum est la même pour les iodures primaires normaux et un peu plus faible pour l'iodure d'isobutyle. Les maxima des iodures secondaires correspondent à des longueurs d'onde plus grandes. Le maximum d'absorption de l'iodure tertiaire est le plus rapproché du spectre visible.

Nature de l'iodure	Position du maximum (en angströms)		Auteurs
	Solution	Vapeur	
Méthyle	alcool : 2.565 alcool : 2.500 alcool : 2.600 alcool : 2.545 hexane : 2.585 eau : 2.495	2.540 2.570 2.550	Crymble, Steward et Whright Massol et Faucon Lowry et Sass Scheibe Scheibe Scheibe Herzberg et Scheibe Emschwiller Iredale et Mills
Éthyle	alcool : 2.565 alcool : 2.560 hexane : 2.590 eau : 2.510 CCl ⁴ : 2.565	2.570 2.550	Crymble, Steward et Whright Scheibe Scheibe Scheibe Scheibe Emschwiller Iredale et Mills
Propyle		2.570	Emschwiller
Butyle		2.570	Emschwiller
Isobutyle	alcool : 2.565	2.550	Crymble, Steward et Whright Emschwiller
Isoamyle	alcool : 2.565	2.550	Crymble, Steward et Whright Iredale et Mills
Isopropyle		2.620	Emschwiller
Butyle secondaire.		2.595	Emschwiller
Butyle tertiaire .		2.680	Emschwiller

CHAPITRE IV

SUR L'EXISTENCE DE SEUILS D'ABSORPTION

Nous avons montré que la décomposition photochimique des iodures d'alcoyle n'apparaissait qu'aux confins des parties visible et ultra-violettes du spectre. C'est là précisément que l'absorption commence elle aussi à être mesurable. La détermination des coefficients d'absorption pour les radiations ultra-violettes de grandes longueurs d'onde obligerait à opérer sous des épaisseurs de liquide de plus en plus grandes, mais nous avons pu établir que la loi de décroissance exponentielle des coefficients d'absorption s'appliquait encore vers les grandes longueurs d'onde.

En fait nos mesures ont porté non sur un iodure d'alcoyle, dont nous ne disposions pas en quantités suffisantes, mais sur l'iodobenzène dont l'absorption à l'état liquide présente des caractères tout à fait comparables. C'est ainsi que, dans le domaine 3.500-3.900 angströms, nous avons pu établir la loi suivante de variation des coefficients d'absorption avec la longueur d'onde :

$$\log k = 17,750 - 0,004717\lambda.$$

Nous avons pu mesurer les coefficients d'absorption pour des radiations de plus grandes longueurs d'onde en opérant sous 250 mm. d'épaisseur. L'accord est excellent entre les valeurs observées et celles que la relation ci-dessus permet de calculer :

$\log k$	2,92	2,448	2,069
Longueur d'onde observée	3.995	4.095	4.175 angströms
Longueur d'onde calculée	3.992	4.092	4.172 angströms

Il paraît donc légitime de déterminer par extrapolation les coefficients d'absorption des iodures d'alcoyle pour les radiations de grandes longueurs d'onde, en utilisant la loi de variation établie pour des longueurs d'onde plus petites. Les valeurs ainsi trouvées sont très petites ; il est facile de calculer que l'iodure d'éthyle sous 1 cm. d'épaisseur n'absorbe que 4 o/o de l'énergie lumineuse de la radiation 3.900 angströms et 10/o environ de l'énergie de la radiation 4.000 angströms. On ne pourrait donc observer de décomposition photochimique avec ces radiations qu'en prolongeant très longtemps les durées d'éclairement. Ainsi les seuils de décomposition photochimique que nous avons notés ne sont qu'apparents.

T. Iredale et W. N. W. Wallace ont affirmé l'existence de seuils d'absorption des dérivés iodés à l'état liquide [39] et proposé les valeurs suivantes : 3.950 angströms pour l'iodure de méthyle, 4.130 angströms pour l'iodure d'éthyle, 4.150 angströms pour l'iodobenzène. Mais ils n'ont apporté aucune preuve ; leurs expériences ont été faites sous des épaisseurs ne dépassant pas 4 cm. et la valeur qu'ils proposent pour le seuil de l'iodobenzène est en désaccord avec les déterminations que nous avons effectuées sous 25 cm. d'épaisseur. Nos expériences établissent que l'absorption tend vers zéro lorsque les longueurs d'onde augmentent ; pour pouvoir affirmer l'existence d'un seuil, il faudrait démontrer que l'absorption devient nulle pour une radiation précise ou que la bande d'absorption se termine par une raie comme cela a quelquefois été observé pour certains corps.

Il faut de même considérer comme une apparence les seuils de 3.340 angströms proposés par T. Iredale et A. G. Mills pour les iodures de méthyle et d'éthyle à l'état gazeux [38]. Ces auteurs ont opéré et raisonné comme H. C. Tingey et R. H. Gerke avaient fait pour les gaz bromhydrique et iodhydrique [73]. Ici encore, les seuils proposés, 2.640 angströms pour Br H, 3.320 angströms pour I H,

ne sont qu'apparents. Bien au contraire, il résulte des mesures mêmes de H. C. Tingey et R. H. Gerke que les constantes d'absorption des gaz bromhydrique et iodhydrique semblent, elles aussi, varier suivant une fonction exponentielle avec la longueur d'onde ; il suffit pour cela de considérer les courbes de variations des limites apparentes d'absorption en fonction des logarithmes des épaisseurs sous pression constante (fig. 10). Tous les points, sauf un, se groupent sur une même droite pour le gaz bromhydrique ; l'accord est un peu moins bon pour le gaz iodhydrique, mais les trois derniers points sont bien sur une même droite et la présence d'iodure mercurique signalée par les auteurs peut avoir influé sur les résultats. En tout cas, on ne retrouve pas sur ces courbes les seuils que les auteurs avaient cru distinguer sur les leurs où ils avaient porté en abscisses les épaisseurs de gaz et non pas leurs logarithmes. D'ailleurs l'action des radiations bleues et violettes sur le gaz iodhydrique, établie en 1877 par Lemoine [49], serait difficile à expliquer si le gaz iodhydrique n'absorbait pas les radiations de longueurs d'onde supérieure à 3.320 angströms. Il aurait suffi à H. C. Tingey et R. H. Gerke d'opérer sous des pressions ou des épaisseurs plus grandes pour voir leur prétendu seuil se déplacer au delà de 3.320 angströms. Effectivement G. K. Rollefson et J. E. Booher, opérant sur le gaz iodhydrique comprimé ou liquéfié, ont constaté tout récemment que la bande d'absorption s'étendait du côté des grandes longueurs d'onde jusqu'au delà de 4.000 angströms [65]. De même, en ce qui concerne les seuils proposés pour les iodures de méthyle et d'éthyle gazeux, T. Iredale et A. G. Mills n'ont pas fait varier dans un assez large domaine les pressions ou les épaisseurs ; mais l'influence de l'épaisseur ou de la concentration se trouve avoir été étudiée pour les solutions des iodures, ainsi que nous l'avons rappelé. Ainsi les expériences de Hantzsch lui ont permis d'établir la continuité de l'absorption des solutions alcooliques des plus diluées jusqu'aux plus

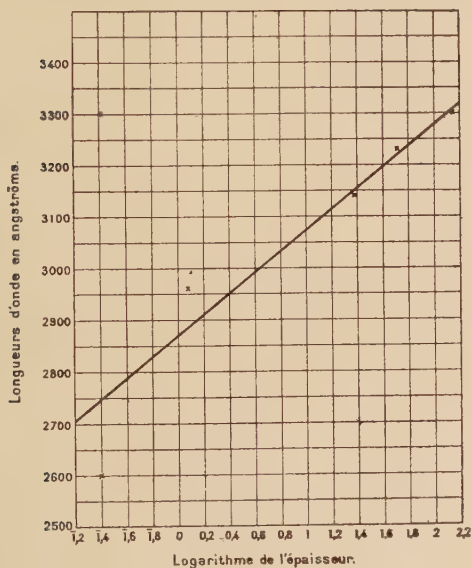
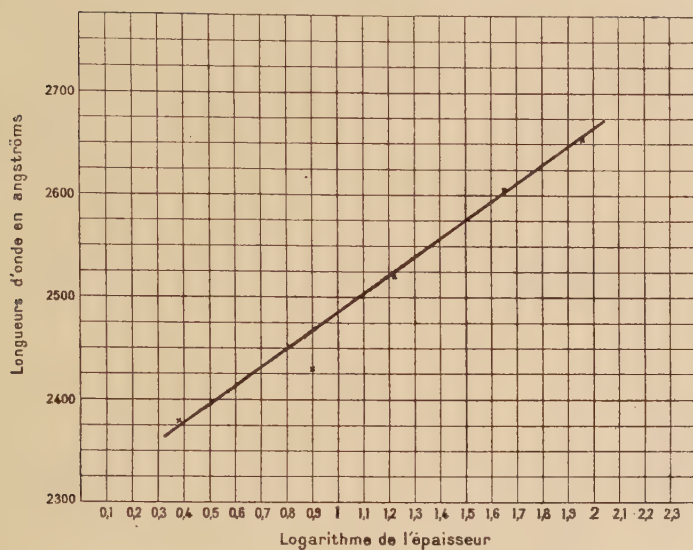


Fig. 10. — Limites d'absorption sous diverses épaisseurs du gaz bromhydrique (courbe supérieure) et du gaz iodhydrique (courbe inférieure), suivant H. C. Tingey et R. H. Gerke.

concentrées, l'absorption des solutions très concentrées venant même rejoindre l'absorption des iodures liquides [32]. Nous avons d'autre part montré que les limites d'absorption étaient sensiblement les mêmes pour les iodures gazeux et pour les iodures en solution alcoolique étendue. Par suite le seuil de 3.340 angströms de T. Iredale et A. G. Mills vient se placer à l'intérieur de la très large bande d'absorption continue qui s'étend depuis 2.200 jusqu'au delà de 3.600 angströms. On ne peut, dans ces conditions, que contester son existence.

On voit quelle prudence s'impose au sujet de ces seuils d'absorption des iodures d'alcoyle et aussi des gaz iodhydrique et bromhydrique ; leur existence demeure hypothétique et, si seuil il y a, aucune expérience n'a permis jusqu'à ce jour, à notre connaissance, d'en préciser la position. Toute théorie basée sur leur existence est donc encore dépourvue de tout fondement expérimental.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE PAR LES IODURES D'ALCOYLE

Les résultats qui précèdent ne concernent que les spectres d'absorption des iodures d'alcoyle à la température de 20° . Mais la température agit notablement sur l'absorption des iodures d'alcoyle à l'état liquide.

Pour étudier l'absorption à diverses températures, nous avons disposé les cuves à l'intérieur d'un tuyau métallique cylindrique chauffé électriquement. La température du liquide était prise au moyen d'un thermomètre à très petit réservoir, dont la tige émergeait à travers un trou ménagé à cet effet dans le tuyau. Pour s'assurer que les variations d'absorption n'étaient pas dues à une décomposition partielle des iodures sous l'action de la chaleur, des spectres ont été pris aussi bien au cours du refroidissement qu'au cours de l'échauffement.

L'absorption des iodures d'alcoyle liquides augmente avec la température ; il en résulte une translation des courbes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, égale en moyenne à 12 angströms pour une élévation de température de 10° . Voici les résultats de nos observations sur les iodures d'éthyle, de butyle et de butyle secondaire.

Nature de l'iodure	Température (degrés)	Translation de la courbe d'absorption par rapport à celle à 20° (en angströms)	
		totale	moyenne (pour 10° d'échauffement)
Iodure d'éthyle	30	12	12
	48,5	35	12,3
	56	45	12,5
	68	60	12,5
	ébullition	64	12,3
Iodure de butyle	52	40	12,5
	89	83	12
Iodure de butyle secondaire	42	37	16,8
	62	60	14,3
	81	80	13,1
	110	110	12,2

A cette translation des courbes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde correspond une augmentation des coefficients d'absorption dans un rapport constant, indépendant de la longueur d'onde. Ce coefficient est égal à 1,14 pour une augmentation de température de 10°. Il en résulte que les coefficients d'absorption sont doublés pour une élévation de température d'un peu plus de 50°.

Les recherches faites sur les iodures à l'état gazeux n'ont permis de mettre en évidence aucun déplacement sensible du maximum d'absorption.

CHAPITRE VI

SUR L'INTERPRÉTATION DES SPECTRES D'ABSORPTION DES IODURES D'ALCOYLE

Pour atteindre le but que nous proposons, il resterait à tirer de la connaissance des spectres d'absorption des iodures d'alcoyle des enseignements quantitatifs sur les structures. Malheureusement ces spectres sont de ceux que l'état actuel de nos connaissances ne permet guère d'interpréter. Les seuls essais tentés sont basés sur l'existence d'un seuil et dépourvus par suite de base expérimentale. On ne sait pas même le sens du maximum d'absorption, ni celui du minimum qui fait suite. Les observations de Herzberg et Scheibe sur l'absorption de l'iodure de méthyle gazeux dans l'extrême ultra-violet font apparaître qu'à partir de 2.012 angströms la bande continue cesse pour laisser place à des bandes fines discontinues, dont ils ont précisé les positions [33]. Ainsi, à l'inverse de ce que l'on observe communément, le spectre continu précède vers les grandes longueurs d'onde le spectre discontinu au lieu de lui faire suite, et cette particularité n'est pas de nature à faciliter pour l'instant les interprétations.

Nous ne pouvons que retenir l'influence sur l'absorption du degré des iodures, primaire, secondaire et tertiaire. Elle est l'indice de différences structurales que nous ne savons pas préciser. Il est en tout cas remarquable que la hiérarchie que l'on peut, par exemple, établir entre les quatre iodures de butyle reste la même, que l'on considère les positions

des maxima ou les grandeurs des coefficients d'absorption à l'état liquide. C'est encore au même classement qu'on aboutit si l'on compare les moments électriques, récemment mesurés par Parts [61], comme il apparaît dans le tableau suivant :

Nature de l'iodure	Maximum d'absorption	Absorptions moléculaires comparables ($\log k' = 3$)	Moments électriques
Iodure d'isobutyle	2.550 Å	3 390 Å	1,87. 10 ⁻¹⁸
Iodure de butyle normal	2.570	3.400	1,88. 10 ⁻¹⁸
Iodure de butyle secondaire	2 595	3.505	2,04 10 ⁻¹⁸
Iodure de butyle tertiaire	2 680	3.690	2,13 10 ⁻¹⁸

Nous allons enfin indiquer quels enseignements fournit la comparaison de l'absorption des iodures d'alcoyle à l'état liquide d'une part et à l'état gazeux d'autre part. Il serait intéressant de pouvoir rapprocher les valeurs mêmes des coefficients d'absorption du liquide et de la vapeur pour une même radiation. A défaut, nous allons considérer les limites d'absorption, de l'iodure d'éthyle par exemple. A l'état liquide, les limites d'absorption qui apparaissent sur les clichés sont approximativement les suivantes :

Épaisseur d'iodure d'éthyle (millimètres)	2	4	8	16
Longueur d'onde limite (angströms)	3.360	3.420	3.480	3.540

Conformément à ce que nous avons déjà signalé, les limites d'absorption varient bien linéairement en fonction du logarithme des épaisseurs : $\log. \text{ épaisseur} = 0,005 \lambda - 16,5$. Cette relation pourrait permettre de calculer les limites apparentes d'absorption à l'état gazeux, si les états moléculaires

étaient comparables sous les deux états. Une épaisseur de 25 cm. de vapeur sous la pression de 70 mm. de mercure serait ainsi assimilable à une épaisseur de 0,088 mm. de liquide pur. La limite apparente d'absorption d'une telle couche de liquide serait de 3.090 angströms, tandis que nous avons observé sur la vapeur une limite pour 2.920 angströms. Cet écart de 170 angströms est trop important pour qu'on puisse l'attribuer à l'imprécision de la comparaison de clichés pris et développés dans des conditions un peu différentes. La courbe d'absorption de l'iodure d'éthyle liquide apparaît ainsi déplacée d'environ 150 angströms au minimum vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la courbe d'absorption de la vapeur. Pour une même radiation, le coefficient d'absorption serait au moins 5 fois plus grand pour le liquide que pour une même masse de vapeur. Ce résultat témoignerait d'une différence appréciable entre les états moléculaires du liquide et de la vapeur. Pour l'interpréter, il faut peut-être faire intervenir la plus grande solidarité des molécules du liquide, l'absorption de lumière par une molécule rendant ses voisines plus aptes elles-mêmes à absorber. Cette interaction des molécules serait d'autant plus importante que la température est plus élevée ; ainsi serait justifiée l'influence thermique très notable sur l'absorption des iodures liquides. De telles interactions moléculaires seraient très diminuées, sinon négligeables, à l'état gazeux, du moins sous faible pression.

TROISIÈME PARTIE

L'UTILISATION DE LA LUMIÈRE

Nous savons quelles radiations provoquent la décomposition photochimique des iodures d'alcoyle et quels sont les produits issus de cette photolyse. Un point très important reste à fixer : quelle relation existe entre les quantités de lumière absorbée et les quantités d'iodures transformés ? De tels problèmes n'ont pris de sens et d'intérêt que depuis qu'a été introduite en photochimie la notion de discontinuité de l'énergie lumineuse.

De même que la matière ne serait pas divisible à l'infini, mais procéderait par petites quantités élémentaires, les molécules, l'énergie lumineuse procéderait elle aussi par petites quantités élémentaires ou quanta, véhiculées par de petits corpuscules ou photons. Le processus élémentaire de l'absorption de la lumière par la matière consisterait en la captation des photons par les molécules. On admet actuellement qu'une molécule ne peut capter qu'un photon et, ce qui est très important, qu'un photon est capté par une seule molécule. De la sorte, en effet, la molécule qui absorbe un photon acquerrait une énergie très grande la rendant apte à des transformations chimiques.

On a voulu supposer de plus que toutes les molécules touchées par la lumière et celles-là seules subiraient effectivement une transformation chimique. Einstein a même établi la loi dite de l'équivalence photochimique suivant laquelle il y aurait juste autant de molécules décomposées que de

photons absorbés. Mais l'expérience vérifie rarement ces prévisions théoriques. Sur une soixantaine de réactions que relève un traité récent de photochimie, il n'en est guère que 5 ou 6 pour lesquelles il semble bien que le nombre de molécules transformées soit effectivement égal au nombre de photons absorbés.

Il est cependant remarquable que la loi de l'équivalence fournisse souvent un ordre de grandeur raisonnable des transformations. Le rendement quantique étant par définition le rapport du nombre des molécules transformées au nombre des photons absorbés, on trouve que, pour plus d'une réaction sur deux, le rendement quantique est, sinon égal à 1, du moins compris entre $\frac{1}{5}$ et 5. Les valeurs extrêmes observées sont $\frac{1}{1.000}$ et 100.000.

Il y a donc dans l'hypothèse de l'équivalence une part qui correspond à une réalité profonde, mais c'est une hypothèse trop rigide parce qu'elle ignore les contingences chimiques. Ce qui est fécond, c'est de supposer que chaque photon peut provoquer la transformation chimique de la molécule qui l'absorbe. Mais on ne peut admettre que les molécules touchées par la lumière soient toujours toutes décomposées et qu'elles soient toujours les seules décomposées. Le rendement quantique devient inférieur à 1 quand les molécules touchées par la lumière ne sont pas toutes décomposées. Le rendement quantique devient supérieur à 1 quand les molécules touchées par la lumière ne sont pas les seules décomposées. Il peut même arriver, si ces deux facteurs se superposent et se compensent, que le rendement quantique soit parfois égal à 1, sans qu'on ait le droit de dire que l'hypothèse de l'équivalence est vérifiée.

Ainsi le sort des systèmes qui absorbent la lumière dépend de la nature des corps et des réactions chimiques possibles. Les modalités des réactions chimiques se retrou-

vent dans les réactions photochimiques. Le caractère énergétique des réactions possibles peut, en particulier, intervenir pour fixer les taux d'utilisation de la lumière. Dans les réactions exo-énergétiques, la lumière ne fait en définitive qu'une avance d'énergie qui est toujours entièrement remboursée sous des formes variables avec des intérêts parfois très grands ; cette énergie de restitution peut permettre à son tour le déclenchement de transformations chimiques. Dans les réactions endo-énergétiques, une partie seulement de l'énergie lumineuse peut être restituée. Aussi bien les réactions à rendement quantique élevé sont-elles fortement exo-énergétiques, les réactions à rendement quantique faible fortement endo-énergétiques.

On conçoit donc aisément que la notion de rendement quantique soit précieuse. Admettant que l'absorption de la lumière soit un phénomène moléculaire, un seul photon intéressant une seule molécule, on est en effet conduit à rechercher les facteurs qui tendent soit à augmenter soit à diminuer le rendement quantique et par là à préciser le mécanisme même des réactions photochimiques.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA PHOTOLYSE DES IODURES D'ALCOYLE. — L'IODE ÉCRAN INTERNE

Le seul examen des résultats de photolyses rapportés au cours de la première partie montre déjà que les taux de décomposition des différents iodures sont variables avec leur nature. C'est ainsi qu'après 128 heures d'éclairement dans des conditions apparemment identiques, il y a eu décomposition de 0,0015 mol.-g. d'iodure de propyle, 0,0026 mol.-g. d'iodure d'isopropyle, 0,0005 mol.-g. d'iodure de butyle tertiaire. De tels écarts sont trop importants pour être attribuables à des variations dans la puissance lumineuse de la lampe à vapeur de mercure. Ils ne peuvent, d'autre part, être dus à des différences d'absorption, l'absorption des radiations actives étant pratiquement totale dans tous les cas pour les expériences effectuées dans le tube en silice. Il apparaît donc dès maintenant que la photolyse des iodures d'alcoyle ne saurait obéir à la loi de l'équivalence puisque les coefficients d'utilisation de la lumière dépendent de la nature de l'iodure.

Ainsi, avant de mesurer les rendements quantiques, il apparaît avantageux de comparer de façon précise les coefficients d'utilisation de la lumière lors des photolyses des divers iodures. Cette comparaison doit être faite en lumière monochromatique qui permet seule la numération des photons. Il a suffi pour cela de répéter les expériences de photolyse dans l'appareil en verre précédemment décrit (p. 11, fig. 2). Dans ces conditions, les seules radiations actives

correspondent au groupe de raies 3.650, 3.655, 3.663 angströms très voisines de l'arc au mercure. La raie 3.341 angströms est en effet absorbée par le verre et les iodures d'alcoyle sont pratiquement transparents à la radiation 4.046 angströms. Les expériences ont été faites à température constante ; des précautions spéciales étaient prises pour maintenir fixe la puissance de la lampe. Un soin particulier a été apporté à l'élimination totale de l'oxygène ; après avoir fait le vide, on procédait à des rentrées d'azote pur et recommençait un certain nombre de fois, pour laisser finalement le vide dans l'appareil. La quantité de liquide éclairé était toujours de 30 cm³, la distance du tube à la lampe étant de 10 cm..

Les exigences du réglage empêchaient de prolonger les expériences au delà de quelques heures. Aussi les quantités d'iodure décomposées ont toujours été faibles. Pour déterminer les taux de décomposition, on ne pouvait songer à établir les bilans comme dans nos expériences antérieures de longue durée effectuées dans l'appareil en silice. Nous basant sur les résultats acquis, nous avons mesuré les décompositions par les quantités d'iode libéré ; cette méthode est d'une précision suffisante surtout, comme c'était le cas, quand l'éclairement dure peu de temps. La méthode n'est en défaut que dans le cas de l'iodure de méthyle, la réaction principale de photolyse ne s'accompagnant pas de la production d'iode.

Mais une complication s'est présentée au cours de ces expériences en lumière monochromatique. Les vitesses de décomposition ne sont pas demeurées constantes pendant l'éclairement, mais ont diminué progressivement avec la durée. Pour expliquer ce ralentissement de la décomposition, il suffit d'admettre que l'iode apparu, jouant le rôle d'écran interne, absorbe une partie des radiations actives, qui cesse alors d'être utilisée à la photolyse. On peut déterminer par le calcul l'influence précise de ce facteur.

Soit un faisceau monochromatique incident d'intensité constante I_0 . Désignons par :

k_1 le coefficient d'absorption de l'iode ;

k_2 le coefficient d'absorption de l'iode en dissolution dans l'iode à la concentration unité ;

x la concentration en iode, que nous supposons servir aussi de mesure au taux de décomposition de l'iode ;

l l'épaisseur du liquide éclairé.

La quantité de lumière I absorbée par le système à l'instant t où le taux de décomposition est x est donnée par la relation :

$$I = I_0[1 - e^{-(k_1 + k_2x)l}].$$

La quote-part d'absorption de l'iode est $\frac{k_1}{k_1 + k_2x}$. La quantité dx d'iode décomposé pendant le temps dt est par suite :

$$dx = C.I_0 \cdot \frac{k_1}{k_1 + k_2x} \cdot [1 - e^{-(k_1 + k_2x)l}] \cdot dt$$

C étant une constante qui ne dépend que de la nature de l'iode et que nous appellerons coefficient d'utilisation de la lumière. On déduirait par intégration la variation du taux de décomposition x avec la durée t de l'éclairement. Mais le calcul n'est possible que dans des cas particuliers ; il est très simple quand toute l'énergie radiante est pratiquement absorbée. Le terme $e^{-(k_1 + k_2x)l}$ est alors peu différent de zéro et l'équation différentielle devient :

$$dx = C.I_0 \cdot \frac{k_1}{k_1 + k_2x} \cdot dt;$$

l'intégration est immédiate :

$$x + \frac{k_2}{2k_1} x^2 = C.I_0.l$$

si l'on prend pour origine des temps le début de l'éclairement. La racine positive de cette équation donne la valeur de x en fonction de t .

Les résultats expérimentaux sont d'accord avec ces prévisions théoriques. Voici, par exemple, ce qu'ont donné les expériences concernant l'iodure d'éthyle à 20°. Une série d'expériences a été effectuée en faisant varier la durée de l'éclairement. L'iode était titré au moyen d'une solution N/200 de thio-sulfate de sodium et x exprimé en centimètres cubes de solution nécessaire au dosage. Nous avons pris l égal à 1 cm. 6 ; k_1 et k_2 étaient respectivement égaux à 0,7 et 0,4 (la concentration d'iode unité correspondant à 1 cm³ d'iode N/200 dissous dans 30 cm³ d'iodure). Chaque expérience permet de calculer le produit C.I.₀ de l'équation établie ci-dessus ; on trouve :

t (heures).	1,5	4	6	10	20
x (cm ³)	7,7	13,6	18,05	23,3	31,1
C.I. ₀ (calculé)	16,4	16,5	18,4	17,6	15,4

Le produit C.I.₀ apparaît bien sensiblement constant conformément à la théorie, d'autant que la précision des expériences n'est que de 5 à 6 o/o. Il faut aussi noter que l'absorption de la lumière n'était pas totale au début de l'éclairement ; mais l'erreur résultant de ce fait était faible, car l'absorption de la lumière par le système ne tardait pas à devenir totale grâce à l'iode libéré. Nous avons pu, du reste, calculer cette erreur ; la quantité d'énergie lumineuse absorbée par le système après 1 h. 1/2 d'éclairement est inférieure d'environ 6 o/o à celle qui aurait été absorbée si l'absorption par le système avait toujours été totale ; c'est là l'ordre même de grandeur de la précision de nos mesures. Nous avons porté sur les courbes de la figure 11 les variations avec la durée de l'éclairement des pourcentages d'énergie lumineuse absorbée par l'iodure d'éthyle : 1° au cours de nos expériences ; 2° en supposant l'absorption de la lumière par le système totale dès le début de l'éclairement.

Le ralentissement de la décomposition photochimique des iodures d'alcoyle avec la durée de l'éclairement paraît donc

bien dû surtout à l'absorption par l'iode formé d'une partie de la lumière active. On voit qu'il est d'autant plus notable que le rapport k_2/k_1 des coefficients d'absorption de l'iode et de l'iodure est plus grand. Or nous avons vu que k_1 croît très rapidement quand les longueurs d'onde diminuent ;

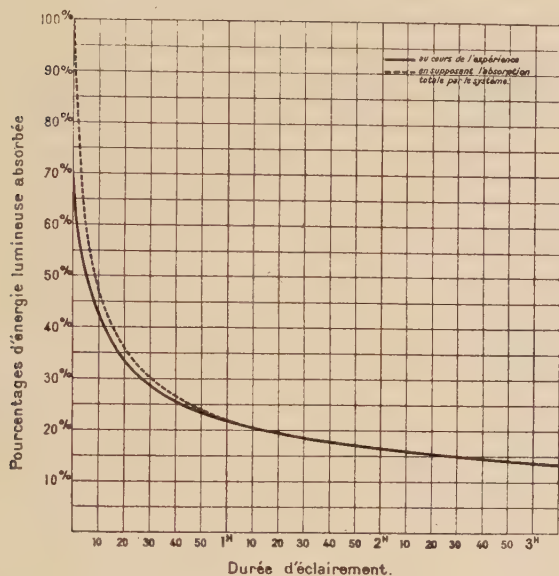


Fig. 11.

k_2 , par contre, varie peu. Ainsi, le ralentissement des photolyses doit être d'autant plus accentué que les radiations actives sont de plus grande longueur d'onde. Ainsi s'explique vraisemblablement le ralentissement rapide de la décomposition de l'iodure d'éthyle sous l'action de la lumière solaire directe, signalé par Frankland (voir page 5). Au contraire, dans l'ultra-violet de plus courte longueur d'onde, le ralentissement doit être beaucoup plus faible ; c'est effectivement ce que l'on constate, comme le montrent les résul-

tats suivants obtenus par éclairnement d'iodure d'éthyle dans l'appareil en silice :

t (heures) . . .	1	2	4	6	10
x (cm ³ N/200). .	24,5	44,5	84,5	120,5	183

De même dans l'expérience de photolyse de l'iodure d'éthyle, décrite page 15, où 6 mg. 8 ont en moyenne été décomposés par heure, il y avait encore, après plus de 230 heures d'éclairnement, près de 4 mg. d'iodure décomposé par heure.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'IODURE

Les expériences faites dans l'appareil en verre, suivant la méthode que nous venons de décrire, permettent de comparer les coefficients d'utilisation de la lumière des divers iodures dans des conditions identiques d'éclairement. Voici les résultats obtenus :

Nature de l'iodure	k_1	k_2	t	x	C I ₀
Iodure d'éthyle . .	0,70	0,40	voir page 80		16,8
Iodure de propyle .	0,47	0,40	4 10	8,9 14,5	10,6 10,3
Iodure de butyle . .	0,47	0,40	4 10	8,5 13,5	9,8 9
Iodure d'isobutyle .	0,44	0,40	4	3,3	2
Iodure d'isopropyle .	1,75	0,40	4 10	21 28,1	17,7 19,7
Iodure de butyle secondaire	1,50	0,40	4	19	16,7

Il est intéressant de comparer le classement que ces résultats conduisent à établir et celui qui résulte des expériences de photolyse effectuées dans la silice. Comme, dans

ce dernier cas, la transparence de la lampe à vapeur de mercure diminuait au cours des longues durées d'éclairement, on procédait de temps à autre à des essais-témoins avec l'iodure d'éthyle pour apprécier l'évolution de la lampe ; nous avons tenu compte de cette évolution pour la comparaison des résultats. Si l'on chiffre par 100 le coefficient d'utilisation de la lumière par l'iodure d'éthyle, on aboutit aux classements suivants :

Nature de l'iodure	Expériences dans le verre	Expériences dans la silice
Iodure de méthyle	—	35
Iodure d'éthyle	100	100
Iodure de propyle	63	60
Iodure de butyle	56	50
Iodure d'isobutyle	12	15
Iodure d'isopropyle	110	100
Iodure de butyle secondaire	100	90
Iodure de butyle tertiaire	—	25

Les deux classements sont donc très voisins. On voit ainsi combien est variable avec la nature de l'iodure le coefficient d'utilisation de la lumière lors des décompositions photo-chimiques. Il est manifeste qu'il ne peut, dans ces conditions, exister de relation définie entre les quantités de lumière absorbée et celles d'iodure décomposé. Le fait est corroboré par la variation avec la température des coefficients d'utilisation.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

L'influence de la température est en général beaucoup plus faible dans le cas des réactions photochimiques que dans celui des réactions chimiques ordinaires. Elle doit même être nulle dans les cas simples où la loi de l'équivalence se vérifie. Les coefficients de température prennent, par contre, des valeurs notables quand la lumière n'intervient que pour accélérer une réaction qui se produit déjà dans l'obscurité ; il n'en saurait être ainsi pour la photolyse des iodures d'alcyle dont on n'observe aucune décomposition à la température de nos expériences. La lumière demeure d'ailleurs active à de très basses températures. Ainsi l'iodure d'éthyle est encore décomposé par la lumière de l'arc au carbone vers -100° , aux environs de sa température de solidification. L'iodure solide ne subit aucune décomposition apparente ; il ne se manifeste de décomposition qu'après fusion, beaucoup plus lentement du reste qu'à la température ordinaire.

Les coefficients d'utilisation de la lumière ont été déterminés à différentes températures dans l'appareil en verre pour les iodures d'éthyle, de propyle et de butyle. Voici les résultats des expériences :

Nature de l'iodure	Température (degrés)	k_1	k_2	t	$\dot{x}$	C.I. ₀ (moyenne)
Iodure d'éthyle	4	0,56	0,35 à 0,4	6	12,3	10 à 11
	21	voir pages 80 et 83				16,8
	42	1	0,45	4	20,7	31,5
				6 10	27,4 36	
Iodure de propyle.	21	0,47	0,40	4	8,9	10,6
	42	0,65	0,45	4	13	17,9
Iodure de butyle.	21	0,47	0,40	4	8,5	9,8
	42	0,65	0,45	4	12,7	17,1
	90	1,5	0,55	4	28	42,2

Ainsi l'influence de la température sur la décomposition photochimique des iodures d'alcyle est très appréciable. Si l'on chiffre par 100 le coefficient d'utilisation de la lumière par l'iodure d'éthyle à 20°, on trouve aux diverses températures les valeurs suivantes :

	Température			
	4°	21°	42°	90°
Iodure d'éthyle	62	100	187	—
Iodure de propyle	—	63	106	—
Iodure de butyle	—	56	102	251

A ces augmentations des taux d'utilisation de la lumière correspondent des coefficients de température relativement notables : pour l'iodure d'éthyle, 1,29 à 1,35 entre 4° et 21°, 1,35 entre 21°-42° ; pour l'iodure de propyle, 1,28 entre 21° et 42° ; pour l'iodure de butyle, 1,30 entre 21° et 42°, 1,21 entre 42° et 90°. De la sorte, les coefficients d'utilisation peuvent doubler pour une augmentation de température de 25° à 30°. Cette variation continue confirme qu'il ne peut exister de relation définie entre les quantités de lumière absorbée et les quantités d'iodure décomposé.

Nous essaierons plus loin d'interpréter le sens de ces coefficients de température ; signalons cependant que leur valeur est peut-être variable avec la nature du rayonnement. C'est ainsi qu'avec l'iodure d'éthyle les décompositions observées dans l'appareil en silice ont été :

	Température	
	21°	42°
Durée de l'éclairement (heures).	4	4
Décomposition (cm ³ iode N/200)	66	77,9

Le coefficient de température correspondant n'est que de 1,08 ; mais il est possible que, pour des décompositions si rapides, la quantité d'iode libéré ne mesure qu'incomplètement la quantité d'iodure décomposé, par suite de la réaction secondaire de l'iode sur l'éthylène. Or cette réaction est favorisée par l'élévation de température, de telle sorte que le coefficient de température serait en réalité supérieur à 1,08.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATIONS DE RENDEMENTS QUANTIQUES

Les rendements quantiques ont été mesurés en lumière sensiblement monochromatique de longueur d'onde 3.650 angströms environ. A cet effet, la lumière de l'arc au mercure traversait une solution à 0,03 o/o de fuchsine, contenue dans une cuve en verre à faces parallèles de 13 mm. d'épaisseur ; ce filtre, indiqué par Winther [80], a été reconnu l'un des meilleurs par L. T. M. Gray [31]. Il présente l'avantage d'absorber pratiquement de façon complète la radiation 3.341 angströms de l'arc au mercure ; les radiations violettes qu'il laisse passer ne sont pas gênantes dans le cas de la photolyse des iodures d'alcoyle, qui ne les absorbent pas. Par contre, les verres dits de Wood à l'oxyde de nickel, dont nous disposions, s'ils arrêtaient beaucoup mieux les radiations violettes, présentaient l'inconvénient de laisser passer un peu la radiation 3.341 angströms ou, s'ils l'arrêtaient, d'absorber trop fortement les radiations utiles.

Les mesures d'énergie lumineuse ont été faites au moyen d'une pile thermo-électrique de Moll à petite surface, munie de son réflecteur. L'étalonnage de cette pile a été réalisé avec une lampe Hefner, en prenant les précautions indiquées par Gerlach [27] ; nous avons adopté comme constante d'énergie de cet étalon $2,21.10^{-5}$ cal. $\text{cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$ à la distance de 1 m. ; cette valeur, indiquée par Gerlach, est très voisine de celle donnée auparavant par Angström [1]. Les

intensités des courants électriques ont été mesurées à l'aide d'un galvanomètre Chauvin et Arnoux, type dit sensible, muni d'une rotule de suspension à la cardan ; malgré sa grande résistance, cet appareil a permis d'effectuer des déterminations d'une précision suffisante. En plaçant la pile à 1 m. de la flamme Hefner, réglée à la hauteur de 40 mm., la déviation du spot sur l'échelle galvanométrique était de 37 mm. 5 ; la déviation était de 149 mm. quand la pile n'était qu'à 50 cm. de la lampe. Par suite, une déviation de 1 cm. sur l'échelle correspondait à $5,9.10^{-6}$ cal. $\text{cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$.

La détermination des rendements quantiques n'a présenté de difficultés que d'ordre chimique. Les quantités d'iodure décomposé ont été très faibles ; ici encore elles ont été mesurées par le dosage de l'iode libéré. Mais la petitesse même des décompositions venait exagérer considérablement l'influence des impuretés, même à l'état de traces. L'impureté la plus redoutable est l'oxygène ; sa présence, même en très petites quantités, conduit à des valeurs trop fortes pour les rendements quantiques. L'excès a été de 30 à 80 o/o pour l'iodure d'éthyle, de 300 o/o et plus pour l'iodure d'isobutyle. Il a fallu par suite renoncer à opérer dans des cuves de verre à faces parallèles ; l'emploi d'iodure très fraîchement redistillé, la circulation à la surface de l'iodure d'un courant d'azote pur ont constitué des palliatifs insuffisants. Il a été nécessaire d'introduire l'iodure dans un récipient clos et de faire le vide.

Nous avons utilisé un récipient cylindrique en silice, muni d'un goulot ; l'épaisseur et le diamètre intérieur étaient de 4 cm. ; les faces d'entrée et de sortie étaient planes, mais non taillées optiquement. Après introduction d'iodure fraîchement redistillé, on faisait le vide pendant au moins une heure, puis on éclairait. La quantité de lumière absorbée était calculée à partir de la différence des déviations galvanométriques observées, le récipient étant

vide ou plein d'iode. L'iode libéré était titré au moyen d'une solution N/200 de thiosulfate de sodium, avec une précision acceptable. Voici des résultats ainsi obtenus :

Nature de l'iodeure	Iodure d'éthyle	Iodure de butyle	Iodure d'isobutyle	Iodure d'isopropyle
Déviatiun galvauomé- trique	3,5 cm	2,8 cm	3,5 cm	3,6 cm
Surface éclairée . . .	12,5 cm ²	12,5 cm ²	12,5 cm ²	10 cm ²
Durée de l'éclaire- ment	56 min.	150 min.	227 min.	90 min.
Dosage de l'iode . . .	2,2 cm ³	2,7 cm ³	1,2 cm ³	5,5 cm ³
Rendement quantiti- que	0,97	0,55	0,13	1,11

L'épaisseur relativement grande de liquide et la petitesse des décompositions rendent négligeable le ralentissement des décompositions dû à l'absorption par l'iode formé d'une partie des radiations actives.

Ainsi les rendements quantiques trouvés sont bien dans les mêmes rapports que les coefficients d'utilisation de la lumière dans les expériences antérieures. En nous basant sur l'ensemble des résultats, nous pouvons donc adopter pour les rendements quantiques des photolyses des différents iodures à diverses températures les valeurs approximatives suivantes :

	Température			
	4°	21°	42°	90°
Iodure de méthyle	—	0,35	—	—
Iodure d'éthyle	0,6	1	1,85	—
Iodure de propyle	—	0,6	1,05	—
Iodure de butyle	—	0,55	1	2,5
Iodure d'isobutyle	—	0,15	—	—
Iodure d'isopropyle	—	1,1	—	—
Iodure de butyle secondaire	—	1	—	—
Iodure de butyle tertiaire	—	0,25	—	—

Les déterminations conduisent à ce résultat curieux que, suivant la température, suivant la nature de l'iodure, les rendements quantiques peuvent être inférieurs ou supérieurs à l'unité. Ils passent ainsi par la valeur 1, sans qu'on ait le droit de considérer la loi de l'équivalence comme vérifiée, ainsi que nous l'avons fait déjà remarquer. Mais Thomas Iredale qui avait mesuré seulement le rendement quantique de la photolysé de l'iodure d'éthyle à la température ordinaire avait pu croire que cette réaction obéissait à la loi de l'équivalence [37]. On voit ainsi qu'en de tels domaines, il importe d'étudier les phénomènes dans des circonstances variées.

Avant tout essai d'interprétation, on peut se demander dans quelle mesure les variations observées ne se trouvent pas liées à la complexité éventuelle de l'état liquide ; nous avons par suite été conduits à étudier l'action de la lumière sur les iodures d'alcoyle gazeux.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE L'ÉTAT

Nous avons mentionné déjà que les iodures de méthyle et d'éthyle gazeux ne subissent, dans un récipient en verre Pyrex, aucune décomposition appréciable sous l'action des radiations de la lampe à vapeur de mercure (voir p. 34). On ne saurait attribuer ce résultat à ce que la lumière qui traverse le verre Pyrex ne serait qu'à peine absorbée par la vapeur des iodures. En effet, en présence d'oxygène, les transformations photochimiques sont abondantes. D'autre part, nous avons observé que le gaz iodhydrique subit une décomposition notable dans les mêmes conditions expérimentales et en l'absence d'oxygène. Or les absorptions de la lumière par le gaz iodhydrique et par les iodures d'alcoyle gazeux sont tout à fait comparables, ainsi qu'il résulte de l'étude de Hantzsch sur les solutions [32] et de nos propres observations sur les produits gazeux. Sous 50 mm. de pression, la décomposition photochimique du gaz iodhydrique a libéré, après 100 heures d'éclairement, une quantité d'iode correspondant à 6 cm³ d'une solution décimormale de thiosulfate de sodium ; or, dans les mêmes conditions, sous 50 mm. de pression, la décomposition photochimique de l'iodure d'éthyle gazeux a tout au plus libéré, après 100 heures d'éclairement, une quantité d'iode correspondant à 0 cm³ 5 d'une solution centinormale de thiosulfate de sodium ; encore n'est-il pas certain que cette légère décomposition ne soit pas due à des traces d'oxygène.

Ces données permettent d'assigner au rendement quantique de la photolyse des iodures gazeux une valeur maximum. E. Warburg a établi que le rendement quantique de la photolyse du gaz iodhydrique est égal à 2 [78]. La décomposition photochimique de l'iodure d'éthyle gazeux étant au moins 100 fois plus faible pour une quantité de lumière absorbée sensiblement égale, il en résulte que le rendement quantique de la photolyse de cet iodure est inférieur à 0,02. On voit ainsi combien considérable est l'influence de l'état sur la façon dont se comportent les iodures d'alcoyle sous l'action de la lumière.

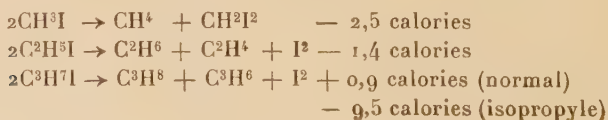
CHAPITRE VI

INTERPRÉTATION DES VARIATIONS DU RENDEMENT QUANTIQUE

Nous venons d'établir que, dans le cas de la photolyse des iodures d'alcoyle, le rendement quantique dépendait à la fois de la nature de l'iodure, de sa température et de son état et pouvait ainsi, suivant les circonstances, être tantôt inférieur, tantôt supérieur à l'unité. Il reste à interpréter ces variations du rendement quantique.

Admettant que l'absorption soit un phénomène moléculaire, un seul photon étant absorbé par une seule molécule, nous devons supposer que les molécules touchées par la lumière ne seraient pas toutes décomposées, puisque le rendement quantique peut être inférieur à 1, et qu'elles ne seraient pas non plus les seules décomposées, puisque le rendement quantique peut être supérieur à 1. Il nous faut, par suite, rechercher à la fois des facteurs justifiant l'augmentation et des facteurs justifiant la diminution du rendement quantique.

Pour justifier l'augmentation du rendement quantique, nous pouvons retenir le fait que les réactions globales de photolyse des iodures d'alcoyle sont à peine endothermiques ou même légèrement exothermiques. On trouve, en effet, en utilisant les données thermo-chimiques de Berthelot :



L'énergie lumineuse qui disparaît lors du phénomène d'absorption doit par conséquent se trouver presque entièrement restituée sous une forme ou sous une autre. Cette énergie de restitution peut en particulier permettre l'intervention de nouvelles molécules. Ainsi des molécules peuvent recevoir de l'énergie qui ne leur est pas apportée directement par la lumière et un seul photon entraîner la décomposition d'un nombre indéterminé de molécules. Peut-être aussi la grande solidarité des molécules à l'état liquide est-elle de nature à provoquer l'action indirecte d'un seul photon sur plusieurs molécules.

Pour justifier la diminution du rendement quantique, il nous faut d'abord faire des hypothèses sur la nature de l'action primaire due à la lumière. Selon les conceptions actuelles, deux éventualités seraient possibles quand une molécule reçoit de la lumière un très grand apport d'énergie. La molécule pourrait se trouver détruite sur le coup et dissociée directement en atomes ou groupements d'atomes ; une modification chimique résulterait ainsi nécessairement de l'absorption de la lumière. Mais la molécule pourrait aussi n'être qu'« activée », c'est-à-dire portée dans un état qui la rende apte à réagir ; il ne saurait y avoir alors de transformation chimique effective que lors de la « rencontre » d'une molécule ordinaire avec la molécule activée ; mais la molécule touchée par la lumière tendrait à retrouver sa configuration initiale et ne resterait activée qu'un temps très court, de l'ordre du dix-millionième ou du cent-millionième de seconde ; la désactivation de la molécule activée avant l'intervention d'une autre molécule ne s'accompagnerait d'aucun phénomène chimique, il y aurait seulement libération d'énergie sous forme de lumière ou de chaleur ; ainsi, dans le cas de l'activation, une modification chimique ne résulterait pas nécessairement de l'absorption de la lumière. Avec l'hypothèse de l'activation, la désactivation des molécules activées justifierait la diminution du rende-

ment quantique ; avec l'hypothèse de la dissociation, ce serait l'existence de réactions inverses ou antagonistes de la réaction photochimique primaire. Mais entre ces deux hypothèses, il peut être malaisé de faire un choix ; nous allons les examiner successivement dans le cas de la photolyse des iodures d'alcoyle.

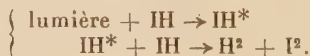
Rappelons d'abord que, pour la photolyse du gaz iodhydrique, plusieurs arguments ont conduit à imaginer que les molécules iodhydriques étaient directement dissociées par la lumière en atomes d'iode et d'hydrogène. On sait, depuis les travaux de Lemoine [49], que l'acide iodhydrique est décomposé par les radiations ultra-violettes en hydrogène et iode. Warburg a établi que l'absorption d'un photon provoquait la décomposition de deux molécules [78] et interprété ce résultat en supposant que la molécule touchée par la lumière était directement dissociée en atomes :



l'atome d'hydrogène réagirait ensuite sur une deuxième molécule iodhydrique :



et les deux atomes d'iode s'uniraient en une molécule. Au total, il y aurait bien deux molécules décomposées par photon absorbé. Le même résultat se retrouve dans l'interprétation de Stern et Volmer [70], qui ont supposé l'activation de la molécule ayant absorbé un photon et sa réaction ultérieure sur une molécule ordinaire :



Mais, s'il y avait activation, on devrait pouvoir éviter, ou restreindre la décomposition photochimique en agissant sur la fréquence des rencontres moléculaires. Or Bernard Lewis a établi qu'aux très basses pressions (0 mm. 1 de mercure)

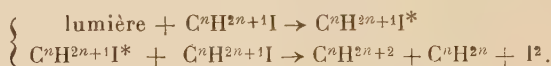
le rendement quantique de la photolyse du gaz iodhydrique demeurait égal à 2 [50]. Max Borenstein et Fritz Lieneweg ont montré que la décomposition photochimique du gaz iodhydrique était indépendante de la température entre 150° et 175° et que le rendement quantique demeurait sensiblement égal à 2 à l'état liquide [10]. Ainsi ces résultats ont conduit à adopter l'interprétation de Warburg.

Tandis que la photolyse du gaz iodhydrique paraît insensible aux variations de température et d'état, nous avons, par contre, reconnu l'influence de ces facteurs dans le cas de la photolyse des iodures d'alcoyle. Les mêmes raisonnements qui ont conduit à adopter pour le gaz iodhydrique l'hypothèse de la dissociation tendraient par conséquent à faire retenir pour les iodures d'alcoyle l'hypothèse de l'activation.

CHAPITRE VII

THÉORIE DE L'ACTIVATION. — RECHERCHES DE FLUORESCENCE

Suivant la théorie de l'activation, la photolyse des iodures d'alcoyle consisterait en la réaction d'une molécule activée par la lumière sur une molécule ordinaire :



On retrouve bien ainsi l'intervention de deux molécules d'iodure, comme y avait conduit la considération des produits issus de la décomposition. Au cours de la réaction bimoléculaire, la molécule activée abandonnerait un atome d'hydrogène et son atome d'iode, le système se réarrangeant en carbure éthylénique, carbure saturé et iode. De même, en solution alcoolique, la molécule activée d'iodure perdrait ses atomes d'iode et d'hydrogène lors de sa rencontre avec une molécule d'alcool, le système se réarrangeant en carbure éthylénique et acide iodhydrique. Mais si la molécule activée avait le temps de se désactiver avant toute rencontre moléculaire, elle régénérerait la molécule initiale ou une molécule isomère ; ainsi la transformation par la lumière de l'iodure d'isobutyle en iodure de butyle tertiaire s'interpréterait par une transposition intramoléculaire, sans dissociation préalable, conformément à l'hypothèse déjà formulée par M^{me} Ramart-Lucas et F. Salmon-Légagneur pour les bromures d'isobutyle et de propyle [62].

Cette théorie de l'activation permet aussi de rendre

compte de l'influence prépondérante de l'état de l'iodure : les chances de décomposition l'emporteraient à l'état liquide, les chances de désactivation l'emporteraient à l'état gazeux, puisque la fréquence des rencontres est beaucoup plus grande à l'état liquide qu'à l'état gazeux. De même l'influence de la température serait due aux variations de l'agitation moléculaire. Enfin l'influence de la nature de l'iodure pourrait s'expliquer par des différences dans les durées de vie des molécules activées ou dans la fréquence des rencontres moléculaires.

Ainsi l'hypothèse de l'activation permet de coordonner l'ensemble de nos résultats. Il importe cependant d'observer qu'on a fait valoir en faveur de la dissociation photochimique primaire du gaz iodhydrique deux arguments qui conduiraient pour les iodures d'alcoyle à cette même interprétation. C'est d'abord l'absence de fluorescence ; c'est aussi la considération des spectres d'absorption.

Si la lumière provoque l'activation des molécules, la désactivation pourrait en retour restituer de la lumière ; ainsi procéderait, selon Jean Perrin, le phénomène de la fluorescence. Dans l'espoir de vérifier l'hypothèse de l'activation, nous avons donc recherché si les iodures d'alcoyle sont fluorescents ⁽¹⁾. L'iodure était enfermé dans un petit tube en verre Pyrex de forme cylindrique et éclairé latéralement de façon intense au moyen d'une lampe à vapeur de mercure. La lumière diffusée était analysée dans un spectrographe. A l'état liquide, les essais ont porté sur l'iodure d'isobutyle ; le produit a subi une légère décomposition pendant l'éclairement ; la lumière diffusée comprenait des raies dues à l'effet Raman, mais il n'y avait aucune bande de fluorescence. A l'état gazeux, les essais ont porté sur les

(1) Ces recherches ont été faites au laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences par M. HCLUBER et Mlle CAUCHOIS, avec le même dispositif qui leur avait servi pour des études sur l'effet Raman [35]. Nous leur exprimons à tous deux notre sincère gratitude.

iodures de méthyle et d'éthyle sous des pressions respectives de 15 et de 5 cm. de mercure ; aucune fluorescence n'a pu être observée, mais l'absorption de lumière devait, dans ces conditions, être très faible. Ces investigations, en vérité assez sommaires, ont donc abouti à des résultats négatifs. De l'absence de fluorescence du gaz iodhydrique, Bonhoeffer et Farkas avaient déduit la dissociation directe des molécules iodhydriques sous l'action de la lumière [11]. Nous ne croyons pas cependant que l'absence de fluorescence des iodures d'alcoyle conduise à rejeter nécessairement l'hypothèse de l'activation, l'énergie de désactivation pouvant très bien apparaître non sous forme de lumière, mais sous forme de chaleur.

La considération des spectres d'absorption ne nous semble pas non plus décisive. D'après des théories actuelles, la façon même dont les corps absorbent la lumière permettrait de prévoir le mode d'action chimique primaire. Il y aurait activation quand le spectre d'absorption est résoluble en raies fines, car la molécule pourrait alors être portée à différents degrés d'excitation. Par contre, quand le spectre d'absorption est continu, on suppose, à défaut d'éléments quantifiables, que la lumière provoque la dissociation directe des molécules. C'est ainsi que H. C. Tingey et R. H. Gerke d'une part [73], Bonhoeffer et Steiner d'autre part [12], ayant reconnu que le spectre d'absorption du gaz iodhydrique est continu dans le domaine 3.000-2.300 angströms, où la photolyse a été étudiée, ont conclu à la dissociation directe des molécules iodhydriques par la lumière. Or on a vu que le spectre d'absorption des iodures d'alcoyle est lui aussi continu dans un très vaste domaine de radiations ; il faudrait donc de même conclure à la dissociation directe des molécules des iodures d'alcoyle sous l'action de la lumière. L'argument nous paraît toutefois manquer de base sûre, étant donné que le spectre d'absorption des iodures

d'alcoyle ne peut être interprété dans l'état actuel de nos connaissances.

Ainsi aucun argument solide ne permet de condamner la théorie de l'activation. Il nous faut néanmoins examiner aussi la théorie de la dissociation. Pour justifier la diminution des rendements quantiques, il va falloir invoquer l'existence de réactions inverses ou antagonistes de la réaction de décomposition. Nous avons ainsi été conduit à étudier l'action du gaz iodhydrique sur les carbures éthyléniques et sur les iodures d'alcoyle, en présence ou en l'absence de lumière.

CHAPITRE VIII

ACTION DU GAZ IODHYDRIQUE SUR LES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES ET SUR LES IODURES D'ALCOYLE

Marcelin Berthelot a signalé la fixation rapide des carbures éthyléniques par les solutions aqueuses concentrées d'acide iodhydrique [8]. Ainsi le propylène est immédiatement absorbé à froid en donnant presque exclusivement de l'iodure d'isopropyle (Michael [57]). De même, le butylène et le pseudo-butylène sont transformés en iodure de butyle secondaire (Lieben et Rossi [52], de Luynes [54]), l'isobutylène en iodure de butyle tertiaire (Butlerow [15], Ipatieff et Dechanoff [36]). L'éthylène seul réagit difficilement ; pour réaliser la combinaison totale en iodure d'éthyle, Berthelot dut chauffer 50 heures à 100° dans un tube scellé de l'éthylène en présence d'une solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique [9].

Aucune étude n'avait été faite en l'absence d'eau. Nos recherches ont porté sur les produits à l'état gazeux.

A. Préparation du gaz iodhydrique pur. — Le gaz iodhydrique a été préparé suivant la méthode de Lothar Meyer, en faisant réagir le phosphore rouge sur l'iode en présence d'eau [56], et purifié suivant la méthode de Moissan par passage dans des tubes condenseurs [58]. Deux tubes en U maintenus à la température de — 30° retenaient la vapeur d'eau ; le gaz iodhydrique était lui-même condensé dans un tube plongeant dans un mélange de neige carbonique et d'acétone. Il suffisait de faire le vide dans ce tube condenseur pour obtenir ensuite par échauffement du gaz

iodhydrique pur. Tous les joints entre les différentes pièces de l'appareil étaient assurés au moyen d'ajutages de verre rodés.

B. Préparations de l'éthylène et du propylène. — L'éthylène a été préparé par action du zinc sur le bromure d'éthylène en solution alcoolique, suivant les indications de Gladstone et Tribe [28] et de Tommasi [74]. La réaction était amorcée par très court chauffage en présence d'un peu de couple zinc-cuivre. L'alcool entraîné était retenu dans deux laveurs à eau.

Le propylène a été préparé, conformément aux indications de Senderens, par réaction à 120° de l'acide sulfurique sur l'alcool propylique en présence de sable [68].

Les carbures étaient recueillis dans un gazomètre à eau.

C. Dispositif expérimental. — Le tube-laboratoire utilisé a déjà été décrit (page 34) à propos des expériences d'oxyda-

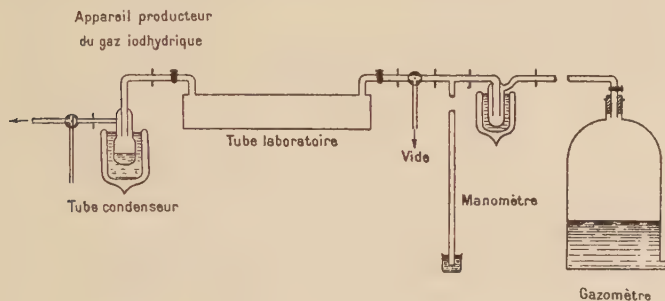


Fig. 12.

tion photochimique des iodures d'alcoyle gazeux. On introduisait dans ce tube un mélange sensiblement équimoléculaire de gaz iodhydrique et de carbure éthylénique. L'ensemble de l'appareil est représenté sur la figure 12. On commençait par faire le vide dans tout le système ; pour bien purger d'air, on procédait ensuite à la vaporisation de

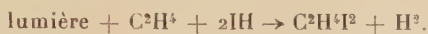
gaz iodhydrique ou à l'introduction de carbure éthylénique, puis on faisait le vide à nouveau. On remplissait enfin le tube-laboratoire moitié de carbure, moitié de gaz iodhydrique, chacun des gaz se trouvant ainsi sensiblement à la pression de $1/2$ atmosphère.

D. *Action du gaz iodhydrique sur le propylène.* — On a introduit d'abord dans le tube-laboratoire le gaz iodhydrique ; introduisant ensuite le propylène, desséché par passage dans un tube refroidi à -30° , on assiste à une combinaison immédiate assez brutale. Les parois du tube se recouvrent d'un liquide coloré d'iode, qui présente les caractères de l'iodure d'isopropyle (ébullition vers 90°).

E. *Action du gaz iodhydrique sur l'éthylène.* — Un mélange équimoléculaire de gaz iodhydrique et d'éthylène desséchés a été introduit dans le tube-laboratoire. Le mélange demeure inaltéré plusieurs mois dans une chambre noire, ainsi qu'à la lumière diffuse du laboratoire. Mais, sous l'action du rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure, toute élévation de température étant évitée par immersion du tube dans un courant d'eau froide, il se produit rapidement des transformations notables. Les parois du tube se tapissent d'aiguilles blanches transparentes. Pour étudier les produits de la réaction, on introduit dans le tube un peu de solution aqueuse étendue de soude qui fixe le gaz iodhydrique. Les gaz restants sont extraits au moyen de la pompe à mercure, suivant la méthode déjà décrite à propos de la récolte des produits de l'oxydation photochimique. Le tube-laboratoire est ensuite vidé de la solution alcaline ; les cristaux qu'il contient sont repris par l'éther puis libérés par évaporation de ce solvant. Ces cristaux blancs sont de l'iodure d'éthylène pur ; ils en présentent tous les caractères et fondent en particulier à 81° (81° - 82° selon Arenstein et Kramps [2]). Voici les quantités de cristaux et de gaz qui ont été produites au cours de deux expériences :

Durée de l'éclairement (heures)	22	159
Poids d'iodure d'éthylène (g.)	0,5	3,25
Volume des gaz (cm ³) (déballastés de l'éthylène).	45	270

Les gaz sont composés essentiellement d'hydrogène, mais paraissent contenir aussi un peu de méthane et d'éthane. Ainsi la réaction photochimique principale du gaz iodhydrique sur l'éthylène est la suivante :



Il est permis de penser qu'il y a eu d'abord décomposition photochimique du gaz iodhydrique et formation d'hydrogène et d'iode. Il y aurait eu ensuite combinaison photochimique de l'iode et de l'éthylène, suivant la même réaction qui permit à Faraday de découvrir l'iodure d'éthylène, comme nous l'avons rappelé [23]. Ainsi l'action de la lumière sur le mélange d'éthylène et de gaz iodhydrique ne produit pas directement d'iodure d'éthyle. De l'iodure d'éthyle peut cependant prendre naissance dans le système de façon indirecte.

Si l'on soumet à l'action de la lumière ultra-violette un mélange d'éthylène et de gaz iodhydrique et si l'on abandonne le système après éclaircissement, on observe en effet une transformation radicale. Après 4 ou 5 jours, les cristaux blancs ont complètement disparu ; on trouve à leur place un liquide épais, très fortement coloré en brun par de l'iode. Si l'on reprend alors le contenu du tube par un peu de solution aqueuse étendue de soude pour fixer l'acide iodhydrique et l'iode, il reste un peu de liquide insoluble, qu'on recueille rapidement. C'est de l'iodure d'éthyle, reconnaissable à son odeur caractéristique et caractérisé par sa température d'ébullition. Ainsi l'iodure d'éthylène produit par la lumière a disparu dans l'obscurité et s'est transformé en iodure d'éthyle. Nous avons, par suite, été conduit à étudier l'action du gaz iodhydrique sur l'iodure d'éthylène.

F. *Action du gaz iodhydrique sur l'iodure d'éthylène.* — Nous avons utilisé de l'iodure d'éthylène préparé par notre méthode photochimique et purifié par cristallisation dans l'éther. Pour introduire de l'iodure d'éthylène dans le tube-laboratoire, il a suffi d'en dissoudre 1 g. dans de l'éther anhydre puis d'évaporer l'éther dans le vide après introduction de la solution dans le tube. Tout le fond du tube se tapisse ainsi de petites aiguilles blanches. Le vide ayant été fait dans le tube, il a été introduit du gaz iodhydrique pur sous la pression de 400 mm. de mercure environ. Bientôt les cristaux ont jauni et perdu leur aspect brillant. La réaction s'est poursuivie progressivement en l'absence de lumière. Après trois jours, les cristaux avaient disparu pour laisser place, comme précédemment, à une dissolution d'iode dans l'iodure d'éthyle. La reprise du résidu par une solution étendue de soude a donné en effet les mêmes résultats. Il a été de plus possible de doser l'iode formé ; la solution sodique a été neutralisée par l'acide iodhydrique ; l'iode ainsi régénéré correspondait à 68 cm³ d'une solution décimale de thiosulfate de sodium. Il y a eu par suite transformation quantitative de l'iodure d'éthylène en iodure d'éthyle et iode suivant la réaction :



en effet, d'après cette équation, 1 g. d'iodure d'éthylène aurait dû libérer une quantité d'iode correspondant à 70 cm³ 9 de solution décimale de thiosulfate de sodium, au lieu de 68 trouvés.

G. *Action du gaz iodhydrique sur l'iodure de méthylène.* — Nous avons recherché si l'iodure de méthylène réagissait sur le gaz iodhydrique à la manière de l'iodure d'éthylène. Mais, après plusieurs semaines, aucune réaction n'a pu être décelée dans l'obscurité. De l'iode apparaît sous l'action des radiations de la lampe à vapeur de mercure ; la quantité

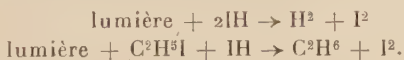
d'iode formé a correspondu, dans une expérience, à 23 cm³ de solution décimale de thiosulfate de sodium, pour 2 g. d'iodure de méthylène éclairés 30 heures en présence de gaz iodhydrique à la pression atmosphérique.

H. *Action du gaz iodhydrique sur les iodures d'alcoyle.* — Nous avons de même observé que le gaz iodhydrique ne réagit pas à froid dans l'obscurité sur les iodures d'alcoyle à l'état liquide. Aucune réaction n'était apparue au bout de trois mois avec les iodures d'éthyle, d'isopropyle et d'isobutyle. Il n'apparaît de transformations à la température ordinaire que sous l'action des rayons de la lampe à vapeur de mercure.

5 cm³ d'iodure d'éthyle ont été éclairés pendant 49 heures dans le tube-laboratoire en présence de gaz iodhydrique. Les gaz formés ont été extraits, après élimination du gaz iodhydrique au moyen d'une solution aqueuse étendue de soude. C'est un mélange d'hydrogène et d'éthane :

Hydrogène	79,2 o/o, soit 56 cm ³ 2
Ethane.	20,8 o/o, soit 14 cm ³ 8

Il y a eu, d'autre part, production d'iode en quantité correspondant à 64 cm³ de solution décimale de thiosulfate de sodium. Il s'est donc produit sous l'action de la lumière ultra-violette les deux réactions suivantes :



Aux 56 cm³ 2 d'hydrogène devraient en effet correspondre 50 cm³ 2 d'iode décimale, aux 14 cm³ 8 d'éthane 13 cm³ 2 d'iode décimale, soit en tout 63 cm³ 4 d'iode décimale, au lieu de 64 cm³ trouvés. Il y a lieu de noter l'absence d'éthylène, que la photolyse de l'iodure d'éthyle produit quant à elle en quantités importantes, équivalentes à celles d'éthane.

CHAPITRE IX

THÉORIE DE LA DISSOCIATION

Si l'on suppose que les molécules d'iodure d'alcoyle sont directement dissociées par la lumière, il nous faut d'abord préciser un mode de dissociation. Nous laisserons de côté toute hypothèse de dissociation ionique, aucune variation de propriétés électriques n'ayant jamais été décelée au cours des décompositions photochimiques de corps purs. Il faut aussi écarter l'hypothèse d'une dissociation primaire en atome d'iode et radical alcoyle ; elle est incompatible avec les résultats de l'étude chimique, car elle ne rend pas compte du départ nécessaire d'un atome d'hydrogène. La dissociation devrait donc fournir une molécule ou plutôt un reste éthylénique, mais les atomes d'hydrogène et d'iode pourraient être soit séparés soit combinés en une molécule iodhydrique ; cette molécule iodhydrique pourrait être soit dans un état normal, soit dans un état particulièrement apte à réagir, c'est-à-dire activé. Comme on peut considérer un atome d'iode et un atome d'hydrogène comme le résultat de la dissociation d'une molécule iodhydrique, nous nous trouvons en présence de la triple possibilité de la dissociation des molécules d'iodure d'alcoyle en reste éthylénique et molécule iodhydrique soit ordinaire, soit activée, soit dissociée :



Nous avons déjà montré pourquoi il était permis de penser que le reste éthylénique était un radical alcoylidénique, sauf dans le cas des iodures tertiaires.

On voit ainsi qu'une certaine incertitude pèse déjà sur la réaction primaire de dissociation. Il faut encore rechercher les réactions qui peuvent lui faire suite. Une première suite de réactions doit avoir pour résultat final la décomposition effective de l'iodure d'alcoyle ; elle fait nécessairement intervenir une deuxième molécule d'iodure et, comme elle produit une molécule de carbure saturé et une molécule d'iode, on peut la résumer comme suit :



Une deuxième suite possible de réactions s'opposerait à la réaction primaire de dissociation en régénérant la molécule initiale d'iodure d'alcoyle ou une molécule isomère :



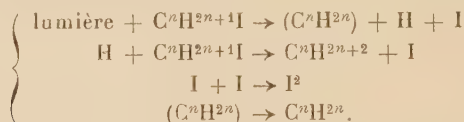
C'est pour être mieux en mesure de préciser les modalités des réactions globales *a* et *b* que nous avons étudié l'action du gaz iodhydrique sur les carbures éthyléniques et sur les iodures d'alcoyle. Cependant, malgré les résultats acquis, les causes d'incertitudes sont multiples et nous en sommes réduit à des conjectures.

Nous ignorons, en particulier, si la deuxième molécule d'iodure *a*, elle aussi, subi l'action de la lumière. On peut toutefois imaginer, comme on l'a fait pour la photolyse du gaz iodhydrique, que la dissociation photochimique d'une seule molécule entraîne aussi la décomposition d'une deuxième. L'hypothèse la plus simple consiste à supposer la réaction sur la deuxième molécule d'iodure de la molécule iodhydrique issue de la dissociation primaire. Si cette molécule iodhydrique était une molécule ordinaire, il ne pourrait y avoir de décomposition effective que dans la mesure où une partie de l'acide iodhydrique serait à son tour décomposée par la lumière, puisque le gaz iodhydrique ne réagit pas dans l'obscurité sur les iodures d'alcoyle. Cette seconde intervention de la lumière pourrait produire une

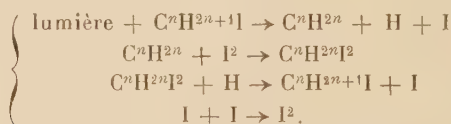
molécule iodhydrique activée ou dissociée et l'on est ramené aux deux autres cas.

Si l'action primaire de la lumière sur les molécules d'iodures d'alcoyle produisait des molécules iodhydriques activées, les réactions *a* et *b* deviendraient immédiatement possibles, car les molécules activées sont supposées douées de grandes aptitudes réactionnelles.

Si l'action primaire de la lumière sur les molécules d'iodures d'alcoyle produisait des molécules iodhydriques dissociées, c'est l'atome d'hydrogène qui viendrait réduire la deuxième molécule d'iodure d'alcoyle ; le processus des réactions de décomposition serait le suivant :



Les réactions antagonistes pourraient impliquer la production intermédiaire d'un dérivé diiodé par fixation sur le carbure éthylénique d'une molécule d'iode, qui serait ensuite restituée ; le dérivé diiodé serait plus aisément réductible que l'iodure d'alcoyle, conformément à l'observation qu'en l'absence de lumière le gaz iodhydrique réagit sur l'iodure d'éthylène mais non pas sur l'iodure d'éthyle. Le cycle des réactions serait :

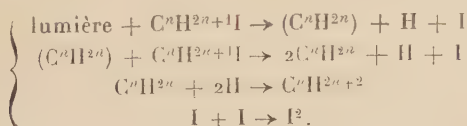


Au total la lumière n'aurait ainsi produit aucun changement apparent.

De toutes manières, nous nous trouvons, dans tous ces cas, en présence de deux suites possibles de réactions ; la suite de réactions aboutissant à la décomposition effective apparaît d'autant plus probable que la concentration du système est plus grande en molécules d'iodure d'alcoyle. On

conçoit ainsi que les iodures soient beaucoup plus aisément décomposables à l'état liquide qu'à l'état gazeux. De même, l'influence de la température pourrait être due aux variations de mobilité des molécules d'iodure d'alcoyle. L'influence de la nature de l'iodure serait attribuable à des différences de réactivité chimique ; par exemple, l'iodure d'isopropyle serait plus aisément réductible que l'iodure de propyle et par suite plus aisément décomposable par la lumière.

Ainsi tous ces mécanismes permettent de coordonner l'ensemble des résultats. Ils rendent toutefois difficilement compte des modalités de la photolyse de l'iodure de butyle tertiaire ; on ne voit pas en effet pourquoi la réduction de la deuxième molécule d'iodure ne produirait pas du butane. Nous sommes donc conduit à envisager un autre mode de production des molécules de carbures saturés, par hydrogénation de restes éthyléniques correspondants. On peut imaginer que les deux molécules d'iodure d'alcoyle seraient dissociées par la lumière ; l'un des radicaux alcoylidéniques se transformerait en carbure éthylénique, l'autre fixerait les deux atomes d'hydrogène pour donner le carbure saturé. Dans le cas de l'iodure de butyle tertiaire, deux radicaux C^4H^8 réagiraient l'un sur l'autre pour donner 2 molécules de propylène et 1 d'éthylène ; il y aurait aussi une réduction partielle en propane et éthane. La lumière provoquerait cependant ne provoquer la dissociation que d'une des molécules d'iodure d'alcoyle ; le radical alcoylidénique viendrait provoquer la dissociation d'une deuxième molécule d'iodure, en se transformant lui-même en une molécule éthylénique ; la suite des réactions de décomposition serait la suivante :



Dans le cas de l'iodure de butyle tertiaire, la deuxième réaction serait :



De tels processus permettent encore de justifier les variations de rendement quantique par les variations de concentration en molécules d'iodure d'alcoyle ou de mobilités.

Tous les caractères des photolyses des iodures d'alcoyle sont donc interprétables au moyen de théories de dissociation ; on pourrait même encore essayer de préciser le mécanisme de l'augmentation du rendement quantique en imaginant des réactions par « chaînes ». Mais les théories de dissociation obligent à des précisions téméraires et à des hypothèses trop souvent invérifiables. La théorie de l'activation est assurément moins compromettante, mais les théories de dissociation présentent l'avantage de susciter de nouvelles recherches chimiques. Les résultats ainsi acquis peuvent contribuer à expliquer les migrations d'atomes dans l'hypothèse même des molécules activées. Et, en définitive, qui sait si toutes ces interprétations qui font appel à des abstractions, molécules activées ou atomes ou groupements d'atomes, n'expriment pas, en des langages sans doute différents, la même traduction d'une réalité profonde insaisissable ?

CONCLUSIONS

Voici, en résumé, les résultats acquis au cours de cette étude sur l'action chimique de la lumière sur les iodures d'alcoyle.

I. — LES PRODUITS DE L'ACTION CHIMIQUE

1. Les iodures d'alcoyle sont décomposés par les radiations ultra-violettes en iode et carbures d'hydrogène. L'iodure de méthyle donne du méthane ; l'iodure d'éthyle donne de l'éthylène et de l'éthane ; les iodures de propyle et d'isopropyle donnent du propylène et du propane ; les iodures de butyle, de butyle secondaire et d'isobutyle donnent des butylènes et des butanes ; l'iodure de butyle tertiaire donne du propylène, de l'éthylène, du propane et de l'éthane. L'iodure de méthyle produit aussi de l'iodure de méthylène, dont la décomposition photochimique ne s'accompagne, par ailleurs, d'aucun dégagement gazeux.

2. Les bilans de réaction ont pu être dressés et les résultats sont susceptibles d'une interprétation générale. La réaction élémentaire de décomposition photochimique fait intervenir deux molécules d'iodure ; la molécule ayant subi l'action de la lumière doit abandonner à la fois son atome d'iode et un atome d'hydrogène. Le départ nécessaire d'un atome d'hydrogène est confirmé par le résultat de la photolyse de l'iodure d'éthyle en solution alcoolique, qui donne de l'éthylène et de l'acide iodhydrique.

3. Cette étude chimique révèle l'existence, dans les molécules des iodures d'alcoyle, d'un atome d'hydrogène sin-

gulier solidaire à la fois de l'atome d'iode et d'un atome de carbone. La façon particulière dont se comporte l'iodure de butyle tertiaire conduit à penser que, dans les dérivés primaires et secondaires, l'atome d'hydrogène singulier et l'atome d'iode sont reliés à un même atome de carbone.

4. Cette conception semble corroborée par l'étude des produits de l'oxydation photochimique des iodures d'alcoyle. L'iodure de méthyle donne du formaldéhyde, l'iodure d'éthyle donne de l'acétaldéhyde, l'iodure d'isopropyle semble donner un peu d'acétone.

5. Les radiations ultra-violettes peuvent aussi provoquer des réactions d'isomérisation des iodures d'alcoyle ; c'est ainsi que l'iode d'isobutyle est transformé en iodure de butyle tertiaire.

II. — LES RADIATIONS ACTIVES

6. Les radiations actives sont les radiations ultra-violettes seules ; les décompositions n'apparaissent que lorsqu'on atteint les confins de la partie visible du spectre et de la partie ultra-violette. Mais il ne s'agit là que d'un seuil de décomposition apparent. En fait absorption des radiations et activité vont de pair et l'étude quantitative des spectres d'absorption ne permet de déceler l'existence d'aucun seuil véritable.

7. Les spectres d'absorption des iodures d'alcoyle sont continus. La loi de variation des coefficients d'absorption avec les longueurs d'onde des radiations est de forme exponentielle dans un vaste domaine de radiations. Les iodures primaires se comportent tous à peu près de la même manière ; les iodures secondaires absorbent davantage, l'iodure tertiaire plus encore. L'influence du degré du groupement fonctionnel iodé se retrouve si l'on considère les positions des maxima d'absorption des vapeurs. L'absorption des iodures d'alcoyle à l'état liquide augmente avec la température.

III. — L'UTILISATION DE LA LUMIÈRE

8. Pour une même quantité de lumière absorbée, les taux de décomposition photochimique des iodures d'alcoyle dépendent :

a) de la nature de l'iodure, les rendements quantiques à 20° ayant pour valeurs approximatives : 0,35 pour l'iodure de méthyle ; 1 pour l'iodure d'éthyle ; 0,6 pour l'iodure de propyle ; 1,1 pour l'iodure d'isopropyle ; 0,55 pour l'iodure de butyle ; 1 pour l'iodure de butyle secondaire ; 0,15 pour l'iodure d'isobutyle ; 0,25 pour l'iodure de butyle tertiaire ;

b) de la température, les rendements quantiques pouvant doubler pour une augmentation de température de 25° à 30° ;

c) de l'état de l'iodure, les rendements quantiques pour les iodures de méthyle et d'éthyle gazeux étant inférieurs à 0,02.

9. Le rendement quantique de la photolyse des iodures d'alcoyle peut donc, suivant les circonstances, être tantôt très inférieur, tantôt supérieur à l'unité ; même quand il est égal à 1, on ne peut considérer l'hypothèse de l'équivalence comme vérifiée. L'ensemble des résultats peut cependant être interprété en admettant que l'absorption de la lumière soit un phénomène moléculaire, aussi bien si l'on suppose l'activation des molécules touchées par la lumière ou leur dissociation directe en atomes ou groupements d'atomes.

10. La théorie de l'activation a conduit à rechercher si les iodures d'alcoyle sont fluorescents ; le résultat a été négatif.

11. La théorie de la dissociation a conduit à étudier l'action du gaz iodhydrique sur les carbures éthyléniques et sur les iodures d'alcoyle, en présence ou en l'absence de lumière.

Le gaz iodhydrique réagit immédiatement sur le propylène en donnant de l'iodure d'isopropyle. Le gaz iodhydrique ne réagit pas sur l'éthylène en l'absence de lumière ; sous

l'action des radiations ultra-violettes, il y a production d'hydrogène et d'iodure d'éthylène ; de plus, le gaz iodhydrique réagit à froid et en l'absence de lumière sur l'iodure d'éthylène et le transforme en iodure d'éthyle et iode. Rien de comparable ne se produit avec l'iodure de méthylène.

Le gaz iodhydrique ne réagit pas à froid et en l'absence de lumière sur les iodures d'alcoyle. L'action des radiations ultra-violettes sur un peu d'iodure d'éthyle liquide mis en présence de gaz iodhydrique produit de l'iode, de l'hydrogène, de l'éthane, mais il ne se fait pas d'éthylène.

BIBLIOGRAPHIE

1. ANGSTRÖM. — *Phys. Ztschr.*, 3, 257, 1902.
2. L. ARONSTEIN et J. M. A. KRAMPS. — *Ber.*, 13, 489, 1880.
3. V. AUGER. — *C. R.*, 146, 1282, 1908.
4. J. R. BATES et R. SPENCE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1689, 1931.
5. M. BERTHELOT. — *Chimie végétale et agricole*, t. II, 390, 1899, Paris.
6. M. BERTHELOT. — *Traité pratique de l'analyse des gaz*, 1906, Paris.
7. M. BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.* (4), 16, 149, 1869.
8. M. BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.* (3), 51, 81, 1857.
9. M. BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.* (3), 61, 456, 1861.
10. MAX BODENSTEIN et FRITZ LIENEWEG. — *Z. phys. Chem.*, 119, 123, 1926.
11. K. F. BONHOEFFER et L. FARKAS. — *Z. phys. Chem.*, 132, 235, 1928.
12. K. F. BONHOEFFER et W. STEINER. — *Z. phys. Chem.*, 122, 287, 1926.
13. K. A. BURKE et F. G. DONNAN. — *J. Chem. Soc. London*, 85, 574, 1904.
14. A. BUTLEROW. — *C. R.*, 53, 247, 1861.
15. A. BUTLEROW. — *Liebigs Ann.*, 144, 22, 1867.
16. C. R. CRYMBLE, A. W. STEWART et R. WRIGHT. — *Ber.*, 43, 1183, 1910.
17. GUY EMSCHWILLER. — *C. R.*, 183, 665, 1926.
18. GUY EMSCHWILLER. — *C. R.*, 190, 741, 1930.
19. GUY EMSCHWILLER. — *C. R.*, 190, 866, 1930.
20. GUY EMSCHWILLER. — *C. R.*, 191, 208, 1930.
21. GUY EMSCHWILLER. — *C. R.*, 192, 799, 1931.
22. GUY EMSCHWILLER. — *C. R.*, 193, 1003, 1931.
23. FARADAY. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 111, 47, 1821.
24. E. FRANKLAND. — *Liebigs Ann.*, 77, 821, 1851.

25. E. FRANKLAND. — *Liebigs Ann.*, 85, 329, 1853.
26. GAY-LUSSAC. — *Ann. Chim.* (1), 91, 5, 1814.
27. Walther GERLACH. — *Phys. Ztschr.*, 14, 577, 1913.
28. GLADSTONE et TRIBE. — *Ber.*, 7, 365, 1874.
29. Heinrich GOLDSCHMIDT. — *Z. phys. Chem.*, 124, 23, 1926.
30. Heinrich GOLDSCHMIDT et Peter DAHL. — *Z. phys. Chem.*, 114, 1, 1924.
31. L. T. M. GRAY. — *J. Phys. Chem.*, 31, 1732, 1927.
32. HANTZSCH. — *Ber.*, 58, 619, 1925.
33. HERZBERG et SCHEIBE. — *Trans. Faraday Soc.*, 25, 716, 1928 ; *Z. Phys. Chem.* (B), 7, 390, 1930.
34. M. HLASKO et E. KAMIENSKI. — *Roczniki Chemji*, 7, 6, 1927.
35. H. HULUBEI et M^{lle} Y. CAUCHOIS. — *C. R.*, 192, 935, 1931.
36. W. IPATIEFF et W. DECHANOFF. — *J. Russ. Phys. Chem. Ges.*, 36, 659, 1904.
37. Thomas IREDALE. — *J. Phys. Chem.*, 33, 290, 1929.
38. T. IREDALE et A. G. MILLS. — *Nature*, 126, 604, 1930 ; *Proc. Roy. Soc. London* (A), 133, 430, 1931.
39. T. IREDALE et W. N. W. WALLACE. — *Phil. Magazine* (7), 8, 1093, 1029.
40. F. M. JÆGER. — *Z. anorg. Chem.*, 101, 57, 1917.
41. André JOB. — Rapport au premier Conseil de chimie Solvay, 1922, Bruxelles ; *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1561, 1923.
42. André JOB et Guy EMSCHWILLER. — *C. R.*, 177, 313, 1923.
43. André JOB et Guy EMSCHWILLER. — *C. R.*, 179, 52, 1924.
44. André JOB et Guy EMSCHWILLER. — *C. R.*, 179, 168, 1924.
45. ZELDA KAHAN. — *J. Chem. Soc. London*, 93, 132, 1908.
46. Wl. KISTIAKOWSKY. — *Z. phys. Chem.*, 107, 67, 1923.
47. LAMBERT et CHALONGE. — *Rev. optique théor. et exp.*, 5, 430, 1926.
48. LEBEAU et DAMIENS. — *Chaleur et industrie*, 6, 236, 1925.
49. Georges LEMOINE. — *Ann. Chim. Phys.* (5), 12, 145, 1877.
50. Bernard LEWIS. — *Nature*, 119, 493, 1927 ; *J. Phys. Chem.*, 32, 270, 1928.
51. H. LEY et K. VON ENGELHARDT. — *Z. phys. Chem.*, 74, 38, 1910.
52. Ad. LIEBEN et A. ROSSI. — *Liebigs Ann.*, 158, 164, 1871.

53. T. M. LOWRY et R. R. SASS. — *J. Chem. Soc. London*, 129, 622, 1926.
54. DE LUYNES. — *Bull. Soc. Chim.* (2), 2, 3, 1864.
55. MASSOL et FAUCON. — *C. R.*, 164, 813, 1917.
56. Lothar MEYER. — *Ber.*, 20, 3381, 1887.
57. MICHAEL. — *J. prakt. Chem.* (2), 60, 445, 1899.
58. HENRI MOISSAN. — *C. R.*, 137, 366, 1903.
59. J. U. NEF. — *Liebigs Ann.*, 298, 346, 1897.
60. James F. NORRIS. — *Am. Chem. Journ.*, 38, 641, 1907.
61. Adolf PARTS. — *Z. phys. Chem.* (B.), 7, 327, 1930.
62. M^{me} RAMART-LUCAS et F. SALMON-LEGAGNEUR. — *C. R.*, 186, 39, 1928.
63. V. REGNAULT. — *Ann. Chim. Phys.* (2), 59, 358, 1835.
64. A. REYNOSO. — *Ann. Chim. Phys.* (3), 48, 385, 1856.
65. G. K. ROLLEFSON et J. E. BOOHER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1728, 1931.
66. G. SCHEIBE. — *Ber.*, 58, 586, 1925 et 60, 1406, 1927.
67. H. H. SCHLUBACH et E. C. GOES. — *Ber.*, 55, 2889, 1922.
68. J. B. SENDERENS. — *Bull. Soc. Chim.* (4), 9, 370, 1911.
69. SERULAS. — *Ann. Chim. Phys.* (2), 22, 172, 1823.
70. STERN et VOLMER. — *Z. wiss. Phot.*, 19, 275, 1920.
71. A. STRECKER. — *Liebigs Ann.*, 92, 77, 1854.
72. HANS STOBBE et Paul SCHMITT. — *Z. wiss. Phot.*, 20, 57, 1920.
73. H. C. TINGEY et R. H. GERKE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1838, 1926.
74. DONATO TOMMASI. — *Bull. Soc. Chim.* (2), 21, 549, 1874.
75. JOHN TYNDALL. — *Proc. Roy. Soc. London*, 17, 92, 1868 ; *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 160, 333, 1870.
76. P. WALDEN. — *Bull. Acad. Saint-Pétersbourg*, 6, 509, 1915.
77. P. WALDEN. — *Z. phys. Chem.*, 65, 257, 1909 ; *Z. Elektrochemie*, 14, 713, 1908.
78. E. WARBURG. — *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss.*, 7, 300, 1918 ; *Z. Elektrochemie*, 26, 54, 1920.
79. E. WARBURG et W. RUMP. — *Z. Physik*, 47, 305, 1928.
80. Chr. WINTHER. — *Z. Elektrochemie*, 19, 389, 1913.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	I
PREMIÈRE PARTIE. — LES PRODUITS DE L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE SUR LES IODURES D'ALCOYLE	
Chapitre premier. — Historique	4
Chapitre II. — Expériences préliminaires	8
Chapitre III. — Dispositifs expérimentaux et méthodes analytiques	10
Chapitre IV. — Photolyse de l'iodure d'éthyle	15
<i>Photolyse de longue durée dans un appareil en silice.</i>	15
<i>Photolyse de courte durée dans un appareil en silice .</i>	16
<i>Photolyse dans un appareil en verre</i>	17
<i>Photolyse de l'iodure d'éthyle en solution alcoolique .</i>	18
Chapitre V. — Photolyse de l'iodure de méthyle	20
Photolyse de l'iodure de méthylène	22
Chapitre VI. — Photolyse des iodures de propyle	24
I. <i>Photolyse de l'iodure de propyle normal</i>	24
II. <i>Photolyse de l'iodure d'isopropyle.</i>	25
Chapitre VII. — Photolyse des iodures de butyle	26
I. <i>Photolyse de l'iodure de butyle normal</i>	26
II. <i>Photolyse de l'iodure de butyle secondaire</i>	26.
III. <i>Photolyse de l'iodure d'isobutyle</i>	27
IV. <i>Photolyse de l'iodure de butyle tertiaire</i>	28

Chapitre VIII. — Interprétation générale des résultats de la photolyse des iodures d'alcoyle	30
Chapitre IX. — Oxydation photochimique des iodures d'alcoyle	34
<i>Dispositif expérimental.</i>	34
<i>Oxydation photochimique de l'iodure d'éthyle</i>	35
<i>Oxydation photochimique de l'iodure de méthyle</i> . . .	37
<i>Oxydation photochimique des iodures de propyle</i> . . .	38
Chapitre X. — Sur la structure des iodures d'alcoyle . . .	41

DEUXIÈME PARTIE. — LES RADIATIONS ACTIVES

Chapitre premier. — Détermination expérimentale des radiations actives	46
Chapitre II. — Absorption de la lumière ultra-violette par les iodures d'alcoyle à l'état liquide.	49
Chapitre III. — Absorption de la lumière ultra-violette par les iodures d'alcoyle à l'état gazeux.	59
Chapitre IV. — Sur l'existence de seuils d'absorption . . .	64
Chapitre V. — Influence de la température sur l'absorption de la lumière ultra-violette par les iodures d'alcoyle . .	69
Chapitre VI. — Sur l'interprétation des spectres d'absorption des iodures d'alcoyle.	71

TROISIÈME PARTIE. — L'UTILISATION DE LA LUMIÈRE

Chapitre premier. — Etude cinétique de la photolyse des iodures d'alcoyle. L'iode écran interne	77
Chapitre II. — Influence de la nature de l'iodure	83
Chapitre III. — Influence de la température	85
Chapitre IV. — Déterminations de rendements quantiques. .	88
Chapitre V. — Influence de l'état	92

Chapitre VI. — Interprétation des variations du rendement quantique.	94
Chapitre VII. — Théorie de l'activation. Recherches de fluorescence	98
Chapitre VIII. — Action du gaz iodhydrique sur les carbures éthyléniques et sur les iodures d'alcoyle	102
<i>Action du gaz iodhydrique sur le propylène</i>	104
<i>Action du gaz iodhydrique sur l'éthylène</i>	104
<i>Action du gaz iodhydrique sur l'iodure d'éthylène. . .</i>	106
<i>Action du gaz iodhydrique sur l'iodure de méthylène.</i>	106
<i>Action du gaz iodhydrique sur les iodures d'alcoyle .</i>	107
Chapitre IX. — Théorie de la dissociation	108
Conclusions.	113
Bibliographie	117

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La Phosphorescence.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 février 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

